DIE FÄLLUNG VON METALLEN UND INTERMETALLISCHEN PHASEN AUS FLÜSSIGEM AMMONIAK

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
HELMUT KLOTZ
aus Niederschelden-Sieg

Göttingen 1960

Die Fällung von Metallen und intermetallischen Phasen aus flüssigem Ammoniak

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Helmut Klotz
aus Niederschelden-Sieg

Göttingen 1960

D 7

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referent: Prof.Dr.A.Schneider
Korreferent: " O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 25/11 60

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Juni 1958 bis Juli 1960
im Anorganisch-Chemischen Institut
der Georg-August-Universität zu
Göttingen
angefertigt

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.A.Schneider
danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit
und die vielseitige Förderung,
die er mir zuteil werden ließ.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes
Herrn Prof.Dr.O.Glemser
danke ich sehr für die Erlaubnis zur
Benutzung der Institutseinrichtungen.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung

I. Bisherige Ergebnisse potentiometrischer und konduktometrischer Titrationen in fl.Ammoniak..... 1

II. Bisherige Ergebnisse präparativer Methoden..... 2

B. Fällungen von Metallen und intermetallischen Phasen aus absolut-ammoniakalischen Jodidlösungen .

I. Experimentelle Ergebnisse:

1. Beschaffenheit der Fällungsprodukte.....4
2. Bedingungen zur Fällung nicht-pyrophorer Produkte.....4
3. Bedeutung der Löslichkeitsverhältnisse.....6
   a)Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von CuJ.....6
   b)Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von NiJ_2.....8
   c)Löslichkeitsbeeinflussung zwischen CuJ und NiJ_2.....8
   d)Bestimmung der Löslichkeit von InJ_3.....10
   e)Bestimmung der Löslichkeit von BiJ_3.....10
4. Fällung von Metallen.....10
   a)Reduktion von CuJ.....10
   b)Reduktion von NiJ_2.....11
   c)Reduktion von InJ_3.....11
   d)Reduktion von BeJ_2.....12
   e)Reduktion von GeJ_4.....13
   f)Reduktion von SbJ_3.....14
   g)Reduktion von BiJ_3.....14
5. Fällung von intermetallischen Phasen.....14
   a)Fällungen im System Ni - In.....15
   b)Fällungen im System Ni - Cu.....19
   c)Fällungen im System In - Bi.....24
   d)Fällungen im System In - Sb.....27
   e)Fällungen im System Cu - Be ; (Zr - Be).....29

II. Systematik der Ergebnisse:

1. Verhalten der Metallhalogenide gegenüber Natrium in Gegenwart von fl.Ammoniak.....30

a)Verhalten der Metallhalogenide gegenüber fl.Ammoniak...31

b)Verhalten der gefällten Metalle gegenüber fl.Ammoniak..33

2. Bedingungen für die Ausfällung von intermetallischen Phasen aus fl.Ammoniak.....34

III. Experimentelle Verfahren:

1. Darstellung der Metalljodide.....35

2. Apparatur und Methode zur Bestimmung von Löslichkeiten in fl.Ammoniak.....37

3. Fällungsapparatur und Versuchsführung.....38

4. Untersuchungsverfahren.....39

a)Allgemeine und mikroskopische Untersuchung.....39

b)Röntgenographische Untersuchung.....39

c)Magnetische Untersuchung.....40

C. Zusammenfassung der Ergebnisse

D. Literaturverzeichnis

E. Lebenslauf

A. Einleitung

I. Bisherige Ergebnisse potentiometrischer und konduktometrischer Titrationen in fl. Ammoniak.

Unter systematischen Gesichtspunkten haben E. Zintl und Mitarbb. (1-3) bei Anwendung potentiometrischer und konduktometrischer Titrationen die Einwirkung von metallischem Natrium auf Elemente und anorganische Verbindungen in flüssigem Ammoniak untersucht. Eine Übersicht der auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse vermittelt Tabelle I.

Tabelle I

Intermetallische Phasen, unlöslich in Ammoniak			Einfache Salze (schwerlöslich) und „polyanionige" Salze (leicht löslich) in flüssigem Ammoniak			
I	II	III	IV	V	VI	VII
					Na_2S Na_2S_2 Na_2S_3 Na_2S_4 Na_2S_5 Na_2S_6 Na_2S_7	NaCl
Cu	Na—Zn			Na_3As Na_3As_3 Na_3As_5 Na_3As_7	Na_2Se Na_2Se_2 Na_2Se_3 Na_2Se_4 Na_2Se_5 Na_2Se_6	NaBr
Ag	Na—Cd		Na_4Sn_9	Na_3Sb Na_3Sb_3 Na_3Sb_7	Na_2Te Na_2Te_2 Na_2Te_3 Na_2Te_4	NaJ NaJ_3
Na—Au	Na—Hg	Na—Tl	Na_4Pb_7 Na_4Pb_9	Na_3Bi Na_3Bi_3 Na_3Bi_5		

Elemente,welche innerhalb der Hauptperioden im PS 1-4 Stellen vor einem Edelgas stehen,bilden mit Natrium einfache Salze (NaJ) oder salzartige sogen."Polyanionische Verbindungen" des Typs $Na_z[Sb(Sb_2)]$. Einwirkung von Natrium auf Verbindungen der Metalle,die 5-7 Stellen vor den Edelgasen stehen,führt in fl.Ammoniak unmittelbar zu Legierungsphasen (Na-Cd) bzw.zu den Metallen selbst (Ag,Cu etc).Die durch Reduktion mit Natrium gewonnenen Metalle Ag,Cu werden von E.Zintl u. Mitarbb. als s c h w a r z e N i e d e r s c h l ä g e beschrieben.

II. Bisherige Ergebnisse präparativer Methoden.

Metallfällungen aus fl.Ammoniak,vornehmlich amerikanischer Institute,haben folgende Ergebnisse geliefert:

1) Cu : W.M.Burgess u.E.H.Smoker 1931 (4) reduzierten CuJ mit Na in fl.NH_3 und erhielten ein Fällungsprodukt,das bei Luftzutritt weißglühend wurde.

2) Ag : W.M.Burgess u.E.H.Smoker 1930 (5) erhielten metallisches,gegen Luft und Feuchtigkeit inaktives Ag,indem sie gepulvertes AgJ langsam zu einer stöchiometrisch eingestellten Na-NH_3-Lösung gaben.Ein entsprechender Befund wird von C.A.Kraus u.H.F.Kurtz (1925) (6)für die Umsetzung von AgCN mit Na angegeben.Bei Durchführung dieser Reduktion unter Verwendung von K wurde jedoch von W.M.Burgess u.F.R.Holden 1937 (7) ein pyrophores Produkt bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung erhalten.

3) Ni : Nach der von Burgess u.Mitarbb.(4)angewandten Methode erhielten Hovey u.Burgess 1931 (8) ein an der Luft lebhaft sprühendes Reduktionsprodukt.Zu nicht pyrophorem Ni gelangt man nach W.M.Burgess u.J.W.Eastes 1941 (9) bei Verwendung von löslichem $Ni(SCN)_2$ im Überschuß.Jedoch wurde das Fällungsprodukt bei 360°C getempert.G.W.Watt u.D.D.Davies 1948 (10) führten die Reduktion von NiJ_2 bei einer Temperatur von -33,5°C durch,indem sie langsam kleine Stücke K zuführten.Sie erhielten dabei große Mengen Ni(II)Amid unter Wasserstoffentwicklung,die von der Menge K abhängig war.Das Produkt wird jedoch als "nicht pyrophor" beschrieben.

4) Ti : Bei der Reduktion von $TiCl_4$ mit Na wurde von S.Sato u.Mitarbb. 1955(11)ein schwarzer Niederschlag erhalten,der aus metall.Ti

neben größeren Mengen von komplexen N-Ti-Verbb.bestand.Das Reduktionsprodukt wurde vor der Untersuchung getempert.Es gelang nicht die Beimengungen abzutrennen.

5) Mn : MnJ_2,mit Na reduziert,gibt nach W.M.Burgess u.E.H.Smoker 1930 (5)ein pyrophores Produkt.Nebenbei konnte ein sekundäres Reaktionsprodukt-durch Umsetzung des gefällten Metalles mit gleichzeitig gebildetem Natriumamid entstanden-ermittelt werden.

6) Al : W.L.Taylor u.Mitarbb. 1955 (12) setzten $AlJ_3.6NH_3$ als Suspension mit Alkali-u.Erdalkalimetallen in fl.Ammoniak um.Es entwickelte sich H_2 ,und für die letzte Reaktionsstufe wurde die Zusammensetzung $Al(NH_2)_{1,5}J_{1,5}$ ermittelt.

7) Fe : Nach G.W.Watt u.W.A.Jenkins jr.1951 (13)erhält man bei der Reduktion von $FeBr_2$ mit K bei -33°C ein Ammoniak-unlösliches Produkt,das aus Fe,Fe_3N und anderen Verbb, besteht.Das Reduktionsprodukt ist zwar pyrophor,enthält jedoch keinen adsorbierten Wasserstoff.

8) Zr : R.C.Young 1935 (14) gab 2 g K,gelöst in 75ml $NH_{3fl.}$,zu einer
Th Lösung von 2 g $ZrBr_4$ in 10 ml $NH_{3fl.}$ bei -33°C.Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag und eine rote Lösung.Es folgten Sekundärreaktionen unter Bildung von H_2,Zr-N-Verbb. und KNH_2. Entsprechende Befunde liegen für Th vor.

B. Fällung von Metallen und intermetallischen Phasen aus absolut-ammoniakalischen Jodidlösungen.

I. Experimentelle Ergebnisse.

1. Beschaffenheit der Fällungsprodukte:

Im Gegensatz zu bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen (siehe Einleitung!) war es durch geeignete Versuchsführung möglich, in allen Fällen der untersuchten, abscheidbaren Metalle und Phasen zu n i c h t p y r o p h o r e n , röntgenkristallinen Reduktionsprodukten zu gelangen - ohne daß eine Temperung vorausgehen mußte. Darüber hinaus ließen sich die intermetallischen Phasen InSb, InBi, In_2Bi, Ni_3In_7 und Ni_2In_3 sowie die rel. hoch schmelzende Phase Ni_2In (950°C) m a k r o s k o p i s c h k r i s t a l l i s i e r t unmittelbar bei - 65°C aus fl. Ammoniak abscheiden. Die gefällten Metalle Cu, Ni, In zeigten im ungetemperten Zustand bereits ihren charakteristischen Metallglanz. Das Wachsen der Metalle konnte visuell beobachtet werden. Andererseits ließen sich die Versuche früherer Autoren, die zu amorphen, pyrophoren Metallen gelangt waren, reproduzieren.

2. Bedingungen zur Fällung nicht-pyrophorer Produkte:

Durch entsprechende Versuchsführung amorph abgeschiedenes Kupfer schwarzer Farbe ist dann n i c h t pyrophor, wenn die Adsorption von Wasserstoff während des Reduktionsvorganges peinlichst vermieden wird. Ursachen für die Entstehung von Wasserstoff sind die Reaktionen:

$$\text{a)}\quad 2\,Na + 2\,HNH_2 = 2\,Na(NH_2) + H_2\ (!)$$

und

$$\text{b)}\quad 2\,Na + 2\,HOH = 2\,NaOH + H_2\ (!)$$

Reaktion a) findet statt:

1) im Ammoniak-Vorreiniger V (vergl. Abb. 1 OS. 38)

Vermeidung: Nach Kondensieren von Ammoniak auf Na müssen die permanenten Gase bei -70°C abgepumpt werden.

2) bei höheren Fällungstemperaturen +) (Bisher in der Literatur beschriebene Versuche wurden meistens bei -33°C durchgeführt!)

+) Reaktion a) findet praktisch bei tiefen Temperaturen nicht statt!

Vermeidung : Fällungstemperaturen zwischen - 50°und - 70°C.

Reaktion b) findet statt:

1) bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf eine Lösung von Na in fl.NH_3.
   Vermeidung: Verwendung einer hochvakuumdichten Nur-Glas-Apparatur.
2) bei Einwirkung von nicht sorgfältig dehydratisierten Halogeniden auf eine Lösung von Na in fl.NH_3.
   Vermeidung:Darstellung und Reinigung der Halogenide in Verbund-Apparaturen.Luftfreie Wägung und Überführung in die Fällungsapparatur.
3) bei nicht vollständig Na-frei gewaschenen Fällungsprodukten,wenn sie bei der Untersuchung mit Luft in Berührung kommen.

Mit Natrium-Einschlüssen,die durch Extraktion mit fl.NH_3 nicht zu entfernen sind,hat man bei folgenden Versuchstechniken zu rechnen:

1) Bei Einwerfen von festem Alkalimetall in die Lösung oder Suspension eines Metallhalogenides.
2) Bei der sogenannten "umgekehrten Titration",bei der eine Salzlösung in eine Natriumlösung einfließt.
3) Bei Fällungen aus hochviskosen(nochkonzentrierten) Salzlösungen.
4) Bei Fällung aus nicht homogener Phase (vergl.1))
5) Bei schwankender Temperatur während des Fällungsvorganges.(vergl.4)) (Änderung der Löslichkeitsverhältnisse!)

Diese Ergebnisse auf Grund zahlreicher Fällungsversuche konnten bestätigt werden an Hand von stereomikroskopischen Beobachtungen: Die Fällungsprodukte,die nach einem der 5 Verfahren hergestellt waren, hatten kugelförmige Gestalt und wurden in strömendem Argon mit einem Skalpell geschnitten.Die Reaktion der Schnittfläche vor und nach Eintritt von W a s s e r d a m p f wurde unter Verwendung einer Spur Indikator mikroskopisch beobachtet.
Natriumeinschlüsse können vermieden werden unter Einhaltung der in Teil 4.(S.10ff) geschilderten Versuchstechnik.
G.W.Watt u.D.D.Davies 1948 (10) nehmen an,daß durch Zusatz von KJ die Pyrophorität verhindert werden kann,indem eine selektive Adsorption von J-Ionen am gefällten Metall eine Adsorption von H_2 unmöglich macht.

Geringe Teilchengröße als Ursache der Pyrophorität spielt bei den rel.edlen Metallen keine Rolle.Auf Kristallen von InBi mit durchschnittlicher Stärke von 0,5-1,0 mm durch Abdampfen von NH_3 niedergeschlagenes sehr fein verteiltes Natrium zündet bei Luftzutritt.Dieser Effekt tritt bei Verwendung von Kalium noch stärker in Erscheinung.Sehr feinverteiltes Natrium a l l e i n e reagiert langsam ohne Feuererscheinung mit Luft.

3. Bedeutung der Löslichkeit:

Die genaue Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse der eingesetzten Jodide ist notwendig,um Fällungen aus h o m o g e n e r Phase durchführen zu können.
Einstellung auf ein bestimmtes Gewichtsverhältnis der in Lösung befindlichen Metalljodide zur Abscheidung intermetallischer Phasen ist nur bei Kenntnis der Löslichkeiten gewährleistet.
Die Löslichkeit von Halogeniden der Übergangsmetalle in fl.Ammoniak wurde bisher nur in sehr wenigen Fällen quantitativ-meistens bei +25°C-untersucht.Bei einem Reduktionsversuch ist auch die Kenntnis der Löslichkeiten der Alkalihalogenide (56)wesentlich:Eine NaCl-NH_3-Lösung wurde mit einer äquivalenten Lösung von metallischem Kalium in fl.NH_3 titriert.Die Analysen ergaben,dass der Filtrationsrückstand nach mehrmaliger Extraktion aus KCl bestand.
Während in der vorliegenden Arbeit die Löslichkeit für CuJ und NiJ_2 für einen größeren Temperaturbereich bestimmt wurde,stellen die Werte für InJ_3 und BiJ_3 nur Orientierungswerte für e i n e Temperatur dar.

a) Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Kupfer(I)Jodid in fl.Ammoniak:

H.S.Booth u.M.Merlub-Sobel (33) benutzten für die Durchführung einer Elektrolyse bei -33°C eine L ö s u n g von 0,3330 g CuJ in 30 ccm NH_3. H.P.Cady u.R.Taft (34) lösten CuJ,das unter Ausschluß von Luft gewaschen,getrocknet und gepulvert worden war,in fl.Ammoniak auf und erhielten eine b l a u e Lösung.Es wird angenommen,dass die blaue Farbe von anwesendem Cu^{++} (24) herrührt.Es wurde deshalb von den Autoren versucht,eine Entfärbung durch Zugabe von metallischem Kupfer herbeizuführen.Dabei jedoch konnte nur eine geringe Farbaufhellung festgestellt

werden.Bei der Elektrolyse soll sich die Farbe vertieft haben.Die eige-
eigene Untersuchung an einem ebenfalls unter Luftausschluß hergestell-
ten Kupfer(I)Jodid ergab,daß die Lösung in fl.Ammoniak schon durch
Spuren Luft eine intensive Blaufärbung erfährt.
Die Löslichkeit von CuJ in fl.NH_3 wurde für den Temperaturbereich von
-35° bis -70°C bestimmt.Alle Lösungen waren f a r b l o s .Die Lös-
lichkeit nimmt mit sinkender Temperatur zu.(Abb.1 bzw.Tab.II)Nach W.
Biltz (17)erhält man durch Einwirkung von gasförmigem NH_3 auf CuJ ein
bei Zimmertemperatur stabiles Ammoniakat $CuJ.3NH_3$.Auch bei -78°C werden
von 1 Mol CuJ nicht mehr als 3 Mol NH_3 aufgenommen.In dem untersuchten
Temperaturbereich ist also nur mit Auftreten eines Ammoniakates zu rech-
nen,was auch aus der Löslichkeitskurve hervorgeht,wenn man annimmt,daß
verschiedenen Ammoniakaten auch eine unterschiedliche Löslichkeit zu-
kommt.

Tabelle II

Die Löslichkeit von Kupfer(I)Jodid in fl.NH_3

Vers. Nr.	Temp. °C	g CuJ / 100 ml Lösg.	Mol CuJ / 1000 ml Lösg.	Bodenkörper
72	-35,76	21,86	1,15	$CuJ.3NH_3$
68	-42,00	22,07	1,16	"
60	-45,34	22,22	1,17	"
53	-48,62	22,32	1,17	"
62	-49,90	22,40	1,18	"
61	-54,20	22,56	1,19	"
51	-55,00	22,64	1,19	"
71	-57,92	22,88	1,20	"
70	-61,30	23,13	1,21	"
73	-69,22	24,36	1,28	"

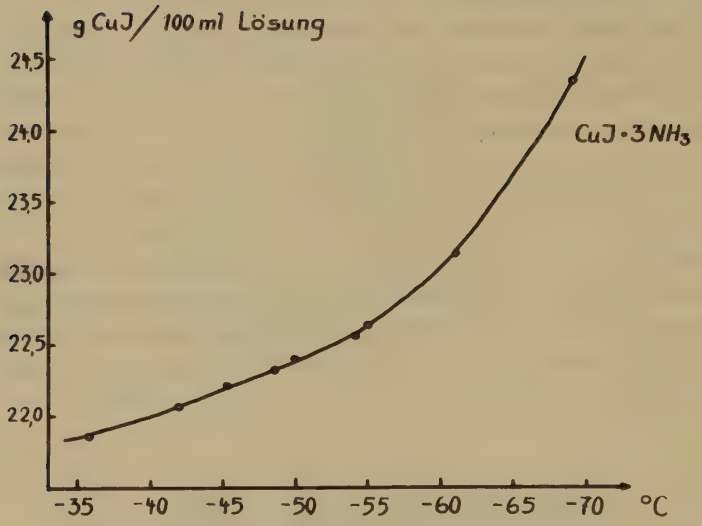

Abb.1

Die Löslichkeit von Kupfer(I)Jodid in Abhängigkeit von der Temperatur.

b)Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Nickel(II)Jodid in fl.Ammoniak:

NiJ_2 addiert nach W.Biltz u.B.Fetkenheuer (18) bei Zimmertemperatur sofort 6 NH_3 $\{[NiJ_2.6NH_3]$ ist eine hellviolette Substanz und die Lösung in fl.Ammoniak ist sehr schwach violett gefärbt.Die Löslichkeit nimmt im Bereich von -33° bis -70°C mit fallender Temperatur zu.(Tab.III u. Abb.2)

c) Löslichkeitsbeeinflussung zwischen CuJ und NiJ_2:

Zu einer gesättigten Lösung von CuJ wurde bei einer Temperatur von -60°C eine filtrierte,gesättigte Lösung von NiJ_2 in fl.Ammoniak gegeben.

Es wurde dabei k e i n e Fällung beobachtet!

Tabelle III

Die Löslichkeit von Nickel(II)Jodid in fl.Ammoniak

Vers. Nr.	Temp. °C	g NiJ_2 / 100 ml(Lösg.)	Mol NiJ_2 / 1000 ml (Lösg.)	Bodenkörper
85	-35,86	0,201	$6,40.10^{-3}$	$NiJ_2.6NH_3$
89	-40,18	0,238	7,60 "	"
78	-40,30	0,249	7,96 "	"
81	-45,08	0,275	8,80 "	"
86	-47,81	0,311	9,95 "	"
76	-50,50	0,346	11,06 "	"
83	-54,57	0,404	12,90 "	"
80	-59,79	0,516	16,50 "	"
82	-64,45	0,633	20,24 "	"
88	-69,23	0,832	26,60 "	"

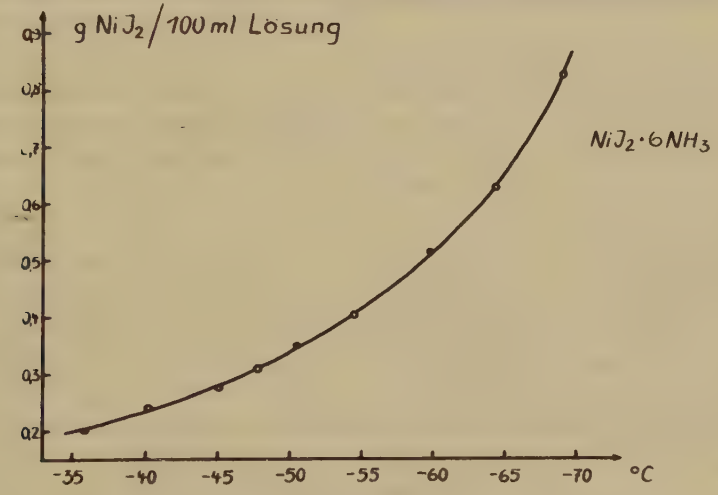

Abb.2

Die Löslichkeit von Nickel(II)Jodid in Abhängigkeit von der Temperatur.

d) Bestimmung der Löslichkeit von Indium(III)Jodid:

In der Apparatur zur Bestimmung von Löslichkeiten in fl.Ammoniak wurde InJ_3 bei -25°C mit gereinigtem NH_3-Gas ($p^{NH_3} < 250$ mmHg) zum Ammoniakat umgesetzt,wobei sich ein Farbwechsel von schwach gelb nach weiß unter starker Aufblähung der Substanz vollzog.Die Lösung von InJ_3 in fl.Ammoniak ist farblos.Als Löslichkeit von InJ_3 in fl.NH_3 wurde für -64,5°C ermittelt:

8,08 g InJ_3 in 100 ml Lösung.

e) Bestimmung der Löslichkeit von Wismut(III)Jodid:

BiJ_3 wurde zunächst durch vorsichtige Einwirkung von gereinigtem Ammoniakgas bei -17°C in ein Ammoniakat überführt.Die Lösung von BiJ_3 in fl.Ammoniak ist farblos.Als Löslichkeit wurde für -65°C ermittelt:

10,75 g BiJ_3 in 100 ml Lösung.

4.Fällung von Metallen aus fl.Ammoniak.

a) Die Reduktion von Kupfer(I)Jodid:

Einsatz: 3,89 g CuJ,gelöst in 50 ml NH_3fl.,wurden umgesetzt mit einer Lösung von 0,468 g Na in 20 ml NH_3fl.+) Der Gleichung CuJ + Na = Cu + NaJ entsprechend,befand sich CuJ in geringem stöchiometrischen Überschuß.

Reduktionstemperatur: - 50°C

Fällungstechnik I : Zu Beginn wurden 0,05 bis 0,1 ml Natriumlösung zu der Jodidlösung gegeben.Nach 15 Min.wurde in gleichen Zeitabständen tropfenweise der Rest der Na-Lösung überführt.Die Gesamtdauer der Titration betrug 2 Stunden.Zur Erzielung eines sofortigen Konzentrationsausgleiches wurde stark gerührt.

Fällungsverlauf: Der erste Tropfen Na-Lösung erzeugte eine schwarze Fällung,die sich bei - 50°C langsam in ein kupferfarbenes,metallisch glänzendes Fällungsprodukt umwandelte.Am oberen Teil der Innenwandung entstand ein Kupferspiegel,von dem aus die Bildung von Cu-Dendriten einsetzte,die zum Schluß eine Länge von max.2,5mm aufwiesen.

+)Die Konzentration an CuJ liegt dabei weit unter der Sättigungsgrenze!

Fällungsprodukt:Röntgenpulveraufnahmen vom ungetemperten Fällungsprodukt ergaben scharf begrenzte Interferenzringe,die Kupfer zugeordnet werden konnten.
Fällungstechnik II:Die umgekehrt durchgeführte Titration,indem die CuJ-Lösung in eine Na-Lösung gedrückt wurde,ergab ein feinverteiltes,tiefschwarzes Pulver,das erst nach 20 (!) Extraktionen mit fl.NH_3 annähernd vom überschüssigen Na sowie vom entstandenen NaJ befreit werden konnte, was durch Wiederholungsversuche ermittelt wurde.Das röntgenamorphe Fällungsprodukt wurde getempert und als metallisches Cu identifiziert.+)

+)Vor dem Temperungsprozess war das Cu-Pulver selbst nicht pyrophor, jedoch wurden beim Zerstoßen einzelner Teilchen unter dem Mikroskop geringfügige Reaktionen (Na !) beobachtet.

b) Die Reduktion von Nickel(II)Jodid:

Einsatz:Eine gesättigte Lösung von 0,137 g NiJ_2;eine Lösung von Na in stöchiometrisch geringem Überschuß gegenüber NiJ_2.
Reduktionstemperatur: -50°C.
Fällungstechnik: Identisch Fällungstechnik I von CuJ (vergl.S.10)
Fällungsprodukt: Es wurde ein schwarzer Niederschlag erhalten,der zunächst feinverteilt in der Flüssigkeit schwebte und später sich zu einem kompakten Stück auf der Fritte zusammenballte.Es war nicht möglich durch 10-malige Extraktion mit fl.NH_3 Natriumreste aus diesem Stück vollständig auszuwaschen (Na-Einschlüsse!).Die Bruchstellen zeigten im allgemeinen den typischen Nickelglanz.Für die Röntgenaufnahme wurde die Substanz mit Methanol gewaschen.Die Pulveraufnahmen vom ungetemperten Fällungsprodukt zeigten das typische Interferenzmuster von Nickel.
Ein Wiederholungsversuch mit einer halbgesättigten NiJ_2 -Lösung unter sonst gleichen Bedingungen ,ergab ein wesentlich besser kristallisiertes Nickel,das durch Extraktion mit fl.NH_3 von Natriumresten vollständig befreit werden konnte.

c) Die Reduktion von Indium(III)Jodid:

Einsatz: 2,000 g InJ_3,gelöst in 50 ml fl.NH_3,wurden umgesetzt mit einer Lösung von 0,250 g Na in 20 ml fl.NH_3.Der Gleichung $InJ_3 + 3Na = In + 3\ NaJ$ entsprechend,befindet sich InJ_3 in geringem Überschuß.

Reduktionstemperatur: -62°C.

Fällungstechnik: Es wurde zunächst ein Tropfen (0,05 - 0,1 ml) und nach 15 Minuten der Rest der Na-Lösung tropfenweise in annähernd gleichen Zeitabständen zu der Jodidlösung unter starker Rührung gegeben. Gesamt-Titrationsdauer: 0,5 h.

Fällungsverlauf: Beim Einlaufen der blauen Na-Lösung trat sofortige Entfärbung unter gleichzeitiger Abscheidung eines hellgrauen Schwammes ein. Jede weitere Tropfenzugabe bewirkte eine Vergrößerung des Schwammes.

Fällungsprodukt: Durch kräftiges Schütteln ließ sich der Metallschwamm s t a u b f e i n pulvern.+)

1) Mikroskopische Untersuchung: Das Fällungsprodukt besteht aus metallisch glitzernden Teilchen von der Größenordnung < 0,1 mm.

2) Röntgenographische Untersuchung: Pulveraufnahmen ergaben sehr scharfe Interferenzlinien von metallischem Indium. Darüberhinaus waren keine weiteren Reflexe vorhanden.

3) Schmelzversuch: Ein Teil des Metallpulvers wurde ohne dass er in Kontakt mit Luft gekommen war im Hochvakuum aufgeheizt. Die Substanz schmolz bei ca. 156°C zu einer hellen, glänzenden In-Kugel zusammen.

+) Der Metallschwamm war nicht pyrophor. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, fein verteiltes, inaktives Indiumpulver herzustellen.

d) Die Reduktion von Beryllium(II)Jodid:

Gelöst wurden 3,67 g $BeJ_2 . 4NH_3$ in 50 ml fl.NH_3.++) Die Na-Lösung wurde entsprechend der bei Cu, Ni und In erprobten Titriertechnik zugegeben: Die Na-Lösung wurde unter G a s e n t w i c k l u n g entfärbt, ohne dass eine Fällung erfolgte. Im Parallelversuch wurde Na-Lösung im Unterschuß gegenüber BeJ_2 in einem Guß zugegeben: Die Entfärbung der Na-Lösung vollzog sich langsam. Auf der Fritte wurde während der Extraktion ein sehr geringer schwarzer, blättchenförmiger Rückstand beobachtet. Bei langsamer Erwärmung von -55°C auf -33°C vollzog sich eine Umwandlung derart, daß der schwarze Rückstand augenblicklich in eine grauweiße Substanz umgewandelt wurde, als der letzte Tropfen fl.NH_3 verdampft war.

++) Die Löslichkeit von BeJ_2 bei der Versuchstemperatur von -55°C wurde in einem Vorversuch annähernd ermittelt.

Die Menge Rückstand,ca.3-5 mg,war sehr klein gegenüber der theoretisch zu erwartenden Menge Beryllium.Praktisch die gesamte eingesetzte Menge an Be konnte durch Bestimmung als Pyrophosphat im Extrakt ermittelt werden.Der Rückstand erwies sich als Berylliumnitrid,was chemisch sowie röntgenographisch -nach Tempern im HV-durch Vergleichsaufnahmen mit Be_3N_2 ermittelt wurde.

e) Die Reduktion von Germanium(IV)Jodid:

Im Vergleich zu den Metallen Cu,Ni,In und Be bilden Germanium,Antimon und Wismut mit Natrium intermetallische Phasen bzw.Polyanionische Salze (19).

W.C.Johnson u.A.C.Wheatley (20) ließen Stücke Na (0,02 g) auf eine Lösung von GeS_2 einwirken und erhielten feinverteiltes,metallisches Ge. Bei Verwendung von Natrium im Überschuß entstand Natriumpolygermanid. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht,die Reduktion mit GeJ_4 durchzuführen.Es war jedoch nicht möglich 2,5 g GeJ_4 vollständig in fl.NH_3 , das auf -60°C vorgekühlt war,aufzulösen.Es verblieb eine weiße Suspension von Germaniumimid $Ge(NH)_2$.Die Umsetzung mit Na-NH_3-Lösung ergab ein gelbbraunes Fällungsprodukt.Die analytische Untersuchung ergab eine Zusammensetzung Na_4Ge_{12}.Von W.C.Johnson u.A.C.Wheatley (20) wird als allgemeine Formal Na_4Ge_x angegeben.Tatsächlich hängt das Verhältnis Na:Ge von der Zahl der im Anschluß an die Reduktion vorgenommenen Extraktionen ab.Eine Erklärung gibt die Untersuchung von E.Zintl u.H.Kaiser (19),die durch Extraktion erschmolzener Ge-Na-Legierungen die Existenz Ammoniaklöslicher Polyanionen nachgewiesen haben.

Nach E.Hohmann (21) liegt die Zersetzungstemperatur für NaGe=Na + Ge bei 480°C.Das Fällungsprodukt wurde zur Durchführung dieser Zersetzung längere Zeit auf 500°-600°C gehalten,wobei die Komponente Na absublimierte.Nach der Röntgenanalyse bestand der Rückstand aus reinem Germanium. Daß in diesem Fall keine weiteren Ammonolyseprodukte auf Grund der vorausgegangenen,teilweisen Ammonolyse von GeJ_4 auftraten,findet mit R.Schwarz u.P.W.Schenk (22) seine Erklärung darin,daß Ge_3N_4 nicht glühbeständig ist:

1) $GeJ_4 + 6\ NH_3(fl.) = Ge(NH)_2 + 4\ NH_4J$ (23)

2) $6\ Ge(NH)_2 \xrightarrow{150°C} 3\ Ge_2N_2(NH) + 3\ NH_3$

$$3)\ 3\ Ge_2N_2(NH) \xrightarrow{> 300^\circ C} 2\ Ge_3N_4 + NH_3$$

$$4)\ Ge_3N_4 \xrightarrow{> 400^\circ C} 3\ Ge_{====} + 2\ N_2$$

f) Die Reduktion von Antimon(III)Jodid:

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei Germanium.Von R.Schwarz u,A.Jeanmaire (24) werden die Reaktionen für $SbCl_3$ angegeben:

$$SbCl_3 + 3\ NH_3 = \underset{\text{gelb}}{Sb(NH)Cl} + 2\ NH_4Cl$$

(Behandlung mit fl.NH_3)

$$\underset{\text{orange}}{SbN} \xrightarrow{T > 550^\circ C} Sb_{\text{metall.Kugeln}} + N_2$$

Diese Versuche-unter Verwendung von SbJ_3-konnten qualitativ bestätigt werden.Eine eingehendere Untersuchung über die Reaktionen von Natriumpolyantimonid wird im Zusammenhang mit der Fällung von InSb und InBi auf S.24 beschrieben.

g) Die Reduktion von Wismut(III)Jodid:

BiJ_3 erleidet in fl.Ammoniak keine Ammonolyse.Die Reduktion wurde durchgeführt,indem eine Lösung von 0,5 g BiJ_3 mit einer Na-Lösung titriert wurde.Die Titration wurde mit einem stöchiometrischen Überschuß an BiJ_3 durchgeführt.Die Reaktion vollzog sich bedeutend langsamer als die Reduktion von CuJ,NiJ_2 oder InJ_3 .(vergl.S.26)Das Reduktionsprodukt war gut kristallisiert und die Röntgenaufnahme zeigte alle Interferenzen von Bi.

5. Die Fällung von intermetallischen Phasen aus fl.Ammoniak.

Die unmittelbare Fällung intermetallischer Phasen aus fl.NH_3 durch Umsetzung einer Lösung von zwei Metallhalogeniden mit einer Lösung von Natrium in fl.NH_3 ist bisher nicht untersucht worden.Der Nachweis unmittelbarer Abscheidung intermetallischer Phasen setzt die U n t e r s u c h u n g s m ö g l i c h k e i t im ungetemperten Zustand voraus.Die Möglichkeit,die gewonnenen Fällungsprodukte im ungetemperten Zustand röntgenographisch als intermetallische Phasen eindeutig zu identifizieren,war in jedem der untersuchten Systeme gegeben.

Im System Cu - Ni konnte der röntgenographisch erbrachte Nachweis,daß Mischkristalle im ungetemperten Zustand vorliegen,durch Bestimmung des Curiepunktes bestätigt werden.Bei der Abscheidung der Phase InSb ließ ließ sich die unmittelbare Kristallisation während der Umsetzung mit einer Stereolupe beobachten.
Aus systematischen Gründen wurde die Untersuchung unter folgenden phasentheoretischen Gesichtspunkten durchgeführt:

I. Fällung intermetallischer Phasen
mit Schmelzmaxima
a) rel.hohe Schmelztemperatur
Beispiel Ni_2In 950°C
b) mittlere Schmelztemperatur
Beispiel InSb 524°C
c) niedrige Schmelztemperatur
Beispiel InBi 110°C

II. Fällung intermetallischer Phasen
mit verdecktem Maximum
Beispiel Ni_3In_7

III. Fällung von Mischkristallen
Beispiel Cu_aNi_b

Von der rein chemischen Seite her erschienen die Elemente Bi und Sb interessant.Sie sind zur Komplexbildung mit dem Fällungsmittel Na befähigt.Sie lassen insofern einen anderen Fällungsmechanismus mit günstigeren Kristallisationsbedingungen erwarten.
Der Versuch,Kupfer gemeinsam mit Metallen mit stark elektropositiven Metallen zu fällen,läßt die Problemstellung darüberhinaus mehr von der elektrochemischen Seite (Abscheidungspotentiale) erkennen.

a) Fällungen im System Nickel-Indium:

1) Einstellung auf die Phase "Ni_2In":

Einsatz: 325 mg NiJ_2 (61,0 mg Ni) und 308 mg InJ_3 (71,4 mg In) wurden in ca.50 ml fl.NH_3 gelöst.Die Lösung ist bei der Arbeitstemperatur von -65°C an NiJ_2 gesättigt.Die Einwaage der Jodide-auf die in ihnen enthaltenen Metalle umgerechnet-entspricht einem Gewichtsverhältnis von 53,9 Gew.% In und 46,1 Gew.% Ni bzw.einer im Zustandsdiagramm (25) angegebenen Phase „Ni_2In".Vergl.Abb.3.

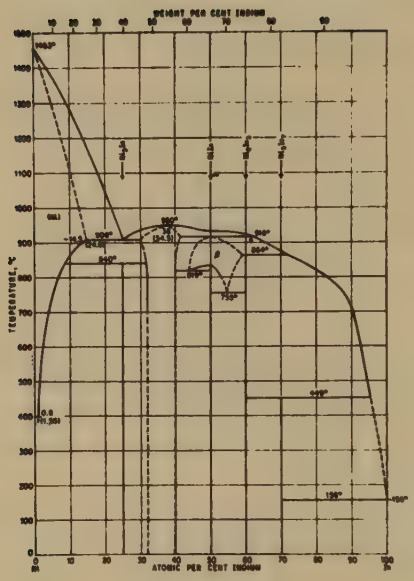

Abb.3

Das Zustandsdiagramm von Nickel-Indium (25)

Fällungstechnik: Die Reduktion wurde - zur Erzielung gut kristallisierter Produkte - durchgeführt,indem die Natrium-Ammoniaklösung in gleichen Zeitabständen(Beobachtung der Entfärbung!) tropfenweise in die Jodidlösung überführt wurde.Es wurde hier 1 Tropfen Na-Lösung mehr zugegeben, als dem Äquivalenzpunkt entsprach.

Untersuchung des Fallungsproduktes:Die Röntgenaufnahme des ungetemperten Fällungsproduktes+) ließ nur die Interferenzen der der Einwaage entsprechenden Phase Ni_2In erkennen.Dies wurde durch Vergleichsaufnahmen mit einer erschmolzenen und 23 Tage lang getemperten Testlegierung ermittelt (Ni_2In: a = 4,17 Å,c = 5,12 Å, c/a = 1,23 Å)(15) .Das Fällungsprodukt bestand aus mikroskopisch kleinen(0,001 mm Ø)Kristallgebilden

+)Es wurden insgesamt mehrere Aufnahmen gemacht,wobei auf gute Durchschnittsnahme besonders geachtet wurde.

mit sehr geringem Anteil einer feiner verteilten Komponente,die-mittels Elektromagneten isoliert-sich nach einem Temperungsprozeß von 7 Tagen bei 350°C als ein Gemenge von Ni,der Phase NiIn und der Phase Ni_2In röntgenographisch feststellen ließ.(Keine Gleichgewichtseinstellung!) Während auf der Röntgenaufnahme des getemperten,feiner verteilten Anteils alle möglichen Interferenzen von metallischem Nickel auftreten, erscheinen von NiIn nur die stärkeren Intensitäten.Interferenzen der Phase Ni_3In,die Ni_2In benachbart ist,sind nicht vorhanden.

Fällungsverlauf: Es ist anzunehmen,daß zu Beginn des Versuchs aus rel. stark konzentrierter Lösung zunächst Ni als edlere Komponente in feinverteilter Form+) gefällt wird und die Abscheidung der Phasen erst erfolgt,nachdem die Potentiale angeglichen sind.Darüber hinaus muß man annehmen,daß die zusätzlich auftretende Phase NiIn im Vergleich mit Ni_2In bei der Fällung schlecht kristallisiert ist,da sie erst nach der Temperung festzustellen war.

+) Fällung aus konzentrierter Lösung führt zu hoher Keimzahl!

2) Einstellung auf die Phase Ni_3In_7:

a. Fällung aus verdünnter Lösung:

Einsatz: 596,7 mg InJ_3 ≙ 138 mg In ≙ 82,1 Gw% In
160,6 mg NiJ_2 ≙ 30 mg Ni ≙ 17,9 " Ni Das Lösungsvolumen beider Jodide betrug ca.50 ml.Damit ist die Lösung an NiJ_2 "halbgesättigt".Verbrauch an Na: 107 mg in 40 ml.

Fällungstemperatur: - 65°C.

Fällungstechnik:Tropfenweise Zugabe der Natriumlösung in die Salzlösung. Die Zugabe eines jeden weiteren Tropfens erfolgte in demselben Augenblick,in dem Entfärbung des vorhergehenden Tropfens eintrat.

Fällungsprodukt:(ungetempert!) Die Fällung bestand aus schwarzen, traubenförmigen Kugeln.Das Innere der Kugeln war angefüllt mit hellen, spröden Stengelkristallen,die an der Innenwand der Kugel jeweils aufgewachsen waren und eine Wachstumsrichtung zum Kugelmittelpunkt hin hatten.Abb.4,S.18 zeigt die geöffneten Kugeln,die einen Durchmesser von 0,9 - 1 mm aufweisen.Die Wandstärke der Kugeln beträgt im Mittel 0,1 bis 0,2 mm.Die Stengelkristalle,die keine eindeutigen kristallographischen Flächen aufweisen (Verwachsungen!),haben eine durchschnittliche Länge

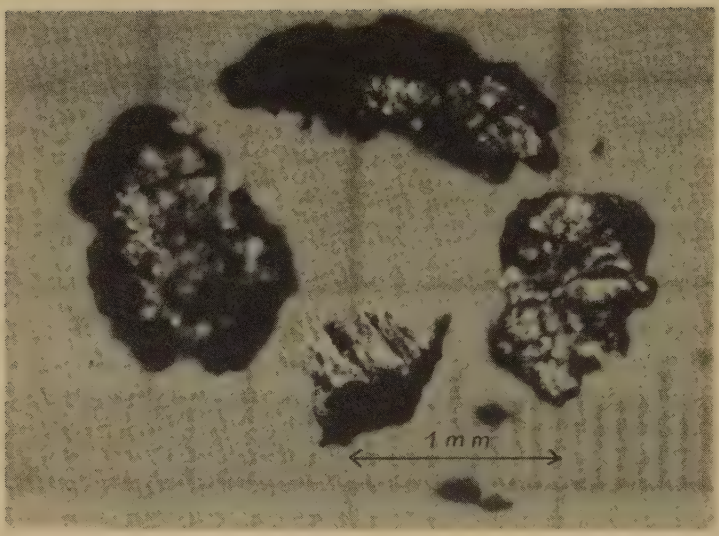

Abb.4
Die Phasen Ni_3In_7 und Ni_2In_3,gefällt bei -65°C.
(ungetempert!)

von 0,3 bis 0,4 mm.Ein sehr fein gepulvertes Gemenge von Stengelkristallen und Kugelhülle zeigt keinen ferromagnetischen Effekt,was auf Abwesenheit von metallischem Nickel hindeutet.Unter stereomikroskopischer Beobachtung wurde eine saubere Abtrennung der Stengelkristalle von der inneren Kugeloberfläche vorgenommen.Eine Trennung innerhalb der Stengelkristalle auf Grund morphologischer Unterschiede gelang nur unvollkommen,wie die Röntgenaufnahmen ergaben.Die Straumanisaufnahmen ließen erstaunlicherweise die gleiche qualitative Zusammensetzung von Stengelkristallen und Kugelhülle erkennen.Während die Röntgenaufnahme der Stengelkristalle scharfe Interferenzringe zeigt, (vergl.Abb.5 S.19)läßt die Röntgenaufnahme der Kugelhülle auf wesentlich schlechtere Kristallisation schließen.Es sind nur vorhanden:

a) alle möglichen Reflexe der Phase Ni_3In_7
b) alle möglichen Reflexe der Nachbarphase Ni_2In_3

c) die stärksten Reflexe von Indium.

Eine Aussage über die Mengenverhältnisse erscheint auf Grund unterschiedlicher Absorption der Röntgenstrahlen nicht möglich.

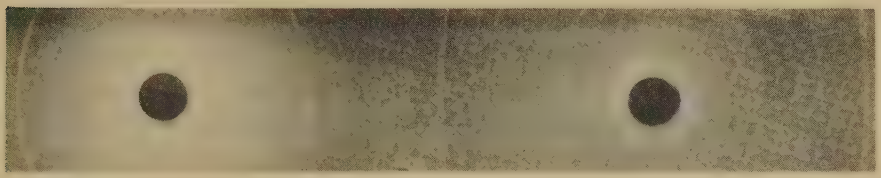

Abb.5
Straumanisaufnahme der ungetemperten
Stengelkristalle.(Kontaktabzug)

b.Fällung aus konzentrierten Lösung:

Einsatz: 1230 mg InJ_3 ≙ 284,5 mg In ≙ 79,5 Gew % In
393 mg NiJ_2 ≙ 73,7 mg Ni ≙ 20,5 " Ni Zusammensetzung der Phase Ni_3In_7 : 82,02 Gew.% In. - Die Lösung ist an NiJ_2 gesättigt. Auf Grund des Zustandsdiagramms ist ein heterogenes Gefüge,bestehend aus den Phasen Ni_3In_7 und Ni_2In_3 ,zu erwarten.

Fällungstechnik: Die angewandte Fällungstechnik entspricht der des vorhergehenden Versuches.

Fällungsprodukt: Es ist ein schwarzes Pulver,röntgenamorph und teilweise pyrophor.Beim Tempern erfolgt starke Gasabgabe(NH_3)sowie eine geringe Sublimation (Na).Die Röntgenaufnahme des getemperten Produktes entspricht der des vorhergehenden Versuches mit etwas stärker hervortretenden Interferenzen von Ni_2In_3.

b) Fällungen im System Nickel-Kupfer:

Abb.6 auf S.20 gibt das Zustandsdiagramm Ni-Cu sowie die Änderung der Curietemperatur wieder.Um die Bestimmung des Curiepunktes in einem für die Untersuchung günstigen Temperaturbereich zu ermöglichen, wurden alle Einwaagen an CuJ und NiJ_2 so vorgenommen,daß Mischkristalle der Zusammensetzung zwischen 62 und 64 Gew.% Ni zu erwarten waren.Die Lösungen waren in allen Fällen an Nickeljodid nahezu gesättigt.

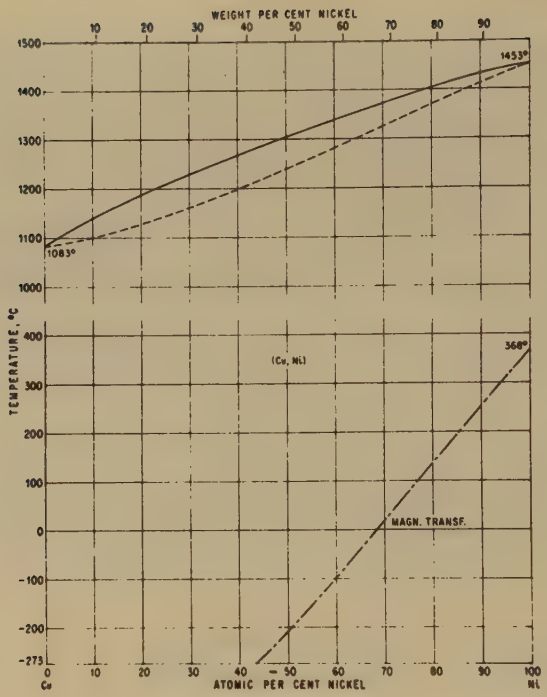

Abb.6

Zustandsdiagramm von Nickel-Kupfer (25)

Variiert wurde vor allem die Fällungstechnik.

Fällungstemperatur war in allen Fällen : -65°C.

Versuch 1 :

Einsatz: 331,3 mg NiJ_2 ≙ 62,2 mg Ni ≙ 63,2 Gew.% Ni

108,8 mg CuJ ≙ 36,3 mg Cu ≙ 36,8 " Cu Das Lösungsvolumen betrug ca. 50 ml.

Fällungstechnik: Zu Beginn wurden tropfenweise 1,5 ml ≙ 15 mg Na zugegeben und nach 15 Minuten unter Beobachtung der Entfärbung weiter tropfenweise Na-Lösung übergedrückt. Zum Schluß blieb eine sehr schwache Blaufärbung stehen. Im Extrakt konnten weder Cu noch Ni nachgewiesen

werden.

Fällungsprodukt: Das Fällungsprodukt bestand teils aus schwarzblauem Pulver, teils aus einigen größeren Stücken, die eine Nickelfarbene Bruchfläche zeigten. Beide Teile lagen locker auf der Fritte. Das Fällungsprodukt ließ sich bei Zimmertemperatur mit einem starken Magneten in zwei Teile trennen :

Magnetischer Teil: Die Straumanisaufnahme vom ungetemperten Produkt zeigt alle möglichen Interferenzen eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. Die Winkel liegen zwischen denen von reinem Kupfer und reinem Nickel. Interferenzen, die reinem Kupfer bezw. reinem Nickel zuzuordnen wären, sind nicht vorhanden. Die Berechnung der Gitterkonstanten ergab: 3,54 Å +) (vergl. a_{Cu} = 3,61 Å ; a_{Ni} = 3,52 Å) Nach E.A.Owen u.L.Pickup (26), die für Cu-Ni-Mischkristalle die Abweichung vom Vegard'schen Additivitätsgesetz ermittelt haben, entspricht die Gitterkonstante von 3,54 Å einem M i s c h k r i s t a l l von der Zusammensetzung: 72 Gew.% Ni. Für die magnetische Umwandlung wurde ein Temperaturbereich von +50° bis +100°C ermittelt. Der Arbeit von M.A.Krupkowski (27) ist zu entnehmen, daß im fraglichen Temperaturbereich die Konzentrationsänderung von 5 Gew.% Ni eine Verschiebung der CurieTemperatur um 50°C zur Folge hat. (vergl. Abb.6 S.20) Immerhin muß die Zusammensetzung des untersuchten Produktes zwischen 70 und 75 Gew.% Ni liegen. Das jedoch stimmt mit der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung der Cu-Ni-Mischkristalle überein. +) Vergl. S.39

Unmagnetischer Teil: Die Röntgenaufnahme von diesem mengenmäßig geringeren, pulverförmigen Teil zeigt etwas stärker verbreiterte Interferenzen. Jedoch läßt die Lage der Interferenzlinien eindeutig die Existenz von Mischkristallen erkennen. Zur genaueren Ausmessung wurde dieser Teil in einer evakuierten Supremaxampulle 3 h bei 360°C getempert. Es wurden auch in diesem Fall keine Interferenzen beobachtet, die den unlegierten Metallen zuzuordnen wären. Als Gitterkonstante wurde a = 3,58 Å errechnet, was einer Zusammensetzung von 25 Gew.%Ni entspricht. Die Substanz wird selbst bei Abkühlung auf -196°C nicht vom Magneten angezogen.

Versuch 2 :

Einsatz: 230,1 mg NiJ_2 ≙ 43,2 mg Ni ≙ 62,7 Gew.% Ni
77,1 mg CuJ ≙ 25,7 mg Cu ≙ 37,3 " Cu

Das Lösungsvolumen betrug ca.35 ml.

Fällungstechnik:Die Metallsalzlösung wurde in der Bürette hergestellt und in e i n e m G u ß zu der im Reaktionsgefäß befindlichen Lösung von 327 mg Na in fl.Ammoniak hinübergedrückt.Die Menge Natrium war im Vergleich zu den eingesetzten Metallsalzmengen in reichlichem Überschuß. Es sollte damit erreicht werden,dass während der Reaktion lokal kein Mangel an Na auftreten kann.

Fällungsprodukt:Erhalten wurde ein einheitlich tiefschwarzes,sehr feinteiliges (kleiner als 0,01 mm Korngröße) Produkt,daß bei Berührung mit Luft eine deutliche Reaktion zeigte.Als Ursache dafür wurden Na-Einschlüsse ermittelt.Mikroskopisch (150 fache Vergrößerung)zeigte das Produkt eine sehr poröse,jedoch Nickel-farbene Oberfläche mit Muschelartigen Bruchstellen.Die Röntgenaufnahme enthielt eine einzige ,bei kleinen Winkeln liegende stark diffuse Interferenzlinie.Die Probe wurde bei Abkühlung auf -196°C nicht vom Magneten angezogen.Nach 20 h Tempern bei 380°C war eine deutliche Vergrößerung der Teilchen zu erkennen,verbunden mit einer Farbaufhellung.An Hand der nunmehr scharf begrenzten Interferenzlinien wurde eine Gitterkonstante a = 3,55 Å ermittelt. Dieser Wert entspricht einer Zusammensetzung von 60 Gew.% Ni .Die magnetische Untersuchung ergab einen Curie-Punkt zwischen -44 und -43,5 Grad C ,entsprechend einer Zusammensetzung von 62 bis 63 Gew.% Ni. Dieser Versuch läßt jedoch keine Aussage zu ,ob die Mischkristalle unmittelbar durch Fällung erzeugt wurden.

Versuch 3 :

Einsatz: 326,1 mg NiJ_2 ≙ 62,2 mg Ni ≙ 63,1 Gew.% Ni
109,2 mg CuJ ≙ 36,4 mg Cu ≙ 36,9 " Cu Das Lösungsvolumen betrug ca.50 ml.

Fällungstechnik: Dieser Versuch wurde mit einem Unterschuß an Natrium durchgeführt.(Verbrauch Na: 15,2 mg)Die Natriumlösung wurde in e i n e m G u ß zu der im Reaktionsgefäß befindlichen Salzlösung unter sehr starkem Rühren zugegeben.

Fällungsprodukt:Das Fällungsprodukt lag in Form mehrerer Bröckchen lose auf der Fritte.Mikroskopisch war eine schwarze,porige Oberfläche zu erkennen.Die Röntgenaufnahme zeigte stark diffuse Interferenzringe,die nur eine qualitative Auswertung ermöglichten.Das Präparat wurde 5 h bei 500°C getempert .Die Interferenzringe der Pulveraufnahme waren einem kub.-flz.Gitter zuzuordnen.Die Gitterkonstante wurde zu 3,59 Å be-

rechnet,die einem Mischkristall mit 16 Gew.% Ni entspricht.Die Zusammensetzung des Mischkristalls ist demnach-im Vergleich mit der Einwaage-in Richtung zum Kupfer verschoben.Dieser Befund konnte dadurch bestätigt werden,daß die quantitative Analyse im Extraktionsrückstand ein Verhältnis Ni : Cu = 2,2 : 1 ergab.Bei einer der Einwaage entsprechenden Abscheidung wäre ein Verhältnis von Ni : Cu = 1,7 : 1 zu erwarten gewesen.Umgekehrt sagt dieses Mengenverhältnis im Extrakt aus, daß der Mischkristall selbst eine Nickel-ärmere Zusammensetzung haben muß.

Fällungsverlauf:(Versuch 1-3) Bei der vorgegebenen Salzkonzentration von Vers.1 wurden bei der Reduktion z w e i Mischkristallsorten mit 72 und 25 Gew.% Ni gebildet.Die zur Cu-Seite hin verschobenen Mischkristalle lagen in kleinerer Menge vor.Für das Entstehen beider Sorten ist folgende Erklärung möglich: Die Zugabe der zu Beginn des Versuches nur geringen,tropfenweise dosierten Menge Natrium erfolgte in eine rel. stark konzentrierte Salzlösung.Daraus resultierte eine hohe Keimzahl,die wiederum ein feinverteiltes,schlecht kristallisiertes Produkt bedingte. Demnach dürften am Anfang die Cu-reichen Mischkristalle entstanden sein. Ein Vergleich mit elektrolytischen Untersuchungen ergibt:Bei geringen Stromdichten erfolgt bei einer Elektrolyse von Cu-Zn aus cyankalischer Lösung n u r die Abscheidung e i n e r Legierung mit hohem Kupfergehalt (32).- Nach 15 Minuten erfolgte die weitere Zugabe von Natrium, nun aber zu einer mehr verdünnten und Cu-ärmeren Lösung.Ein rel.gut kristallisiertes Produkt wird nunmehr gefällt.Bei hinreichender Verdünnung erfolgt also die Abscheidung e i n e r gleichmäßig zusammengesetzten Legierung.Daß zu Beginn der Fällung die Cu-reichen Mischkristalle gefällt werden,wird durch Versuch 3 bestätigt:Die Zusammensetzung der Mischkristalle war zur Cu-Seite hin verschoben.

Alle Rontgenaufnahmen von Mischkristallen,die sich ohne vorhergehendes Tempern vermessen ließen,haben gemeinsam,daß die Interferenzen mit größeren Beugungswinkeln stärker verbreiterte Ringe erkennen lassen. Dabei ist eine Intensitätsabnahme nach größeren Winkeln hin zu bemerken. Das läßt den Schluß nahe,daß die Mischkristalle örtliche Konzentrationsunterschiede aufweisen.Auf Grund der unterschiedlichen Gitterkonstanten geben mehrere dicht beieinander liegende Reflexe eine verbreiterte Linie.Erst in zweiter Linie dürften elastische Verzerrungen für die verbreiterten Linien verantwortlich zu machen sein,zumal die unter gleichen

Bedingungen reduzierten reinen Metalle wesentlich schärfere Linien bei großen Ablenkungswinkeln lieferten.

c) Fällunger im System Indium-Wismut:

Abb.7 gibt das Zustandsdiagramm für In - Bi wieder.Die Einstellung

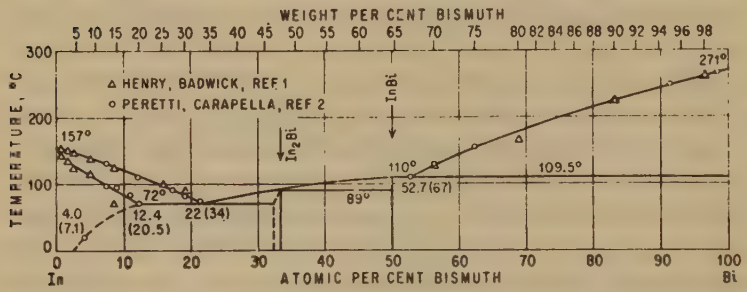

Abb.7

Zustandsdiagramm von Indium-Bismut (25)

der Versuche erfolgte auf die Phase InBi hin.In beiden Versuchen betrug das Lösungsvolumen der Jodide 50 ml.Die Fällungstemperatur war -65°C.

Versuch 1 : Vollständige Reduktion von BiJ_3:

Einsatz: 714 mg BiJ_3 ≙ 253 mg Bi ≙ 64,6 Gew.% Bi

598 mg InJ_3 ≙ 139 mg In ≙ 35,4 " In

Fällungstechnik: Tropfenförmige Titration mit der Natriumlösung unter Beobachtung der Entfärbung bis zum Äquivalenzpunkt.

Fällungsprodukt: Gefällt wurde eine graue Substanz,die auf Druck spiegelnd metallisch wird (Bi) mit ungleichmäßig verteilten,in sich verfilzten Anteilen einer helleren,harten,kristallinen Substanz (Phase). Die Röntgenaufnahme des gut gemischten,ungetemperten Fällungsproduktes läßt nur erkennen:

1.Alle Interferenzen von metall.Bi

2.Alle starken Interferenzen der Phase InBi

3.Die stärksten Interferenzen der benachbarten Phase In_2Bi

4. Die Röntgenaufnahme ist hinsichtlich der Schärfe der Interferenzlinien zu vergleichen mit einer erschmolzenen und 20 Tage lang getemperten InBi-Legierung.

Die chemische Analyse des Extraktionsrückstandes ergab: Bi negativ

In 73,6 mg

Daraus folgt,daß BiJ_3 vollständig reduziert worden ist,während andererseits die eingesetzte Menge an Na nicht ausreichte,die Gesamtmenge an InJ_3 zu reduzieren.

Versuch 2 : Unvollständige Reduktion von BiJ_3 :

Einsatz: 713 mg BiJ_3 $\hat{=}$ 252 mg Bi $\hat{=}$ 65 Gew.% Bi
586 mg InJ_3 $\hat{=}$ 136 mg In $\hat{=}$ 35 " In

Fällungstechnik: Zugabe der Na-Lösung i n e i n e m G u ß .

Fällungsprodukt: Insgesamt graue Substanz,die durch plastische Verformung Metallglanz annimmt.Einzelne Teilchen sind pyrophor (Na!).

Die Röntgenaufnahme ist hinsichtlich der Schärfe der Linien durchaus mit der des vorhergehenden Versuches -trotz geänderter Fällungstechnik- zu vergleichen.Es liegt hier ein für die Kristallisation günstigerer Fällungsmechanismus vor (Erklärung siehe unten!). Die Aufnahme zeigt nur die metallischem Wismut zugehörigen Interferenzen .Die chemische Analyse ergab im Extraktionsrückstand : 28,2 mg Bi (als $BiJ_3.xNH_3$)

Reaktionsmechanismus:

Zintl u.Mitarbb.(1-3) haben die Existenz von Polyanionischen Salzen des Typs $Na_3[Bi(Bi_4)]$ bewiesen.Dieser Komplex entsteht bei der Reaktion von BiJ_3 mit einer zur Bildung des Komplexes hinreichenden Menge Na in fl.NH_3.Umgekehrt kann der Komplex durch Einwirkung von BiJ_3 wieder nach der Gleichung $Na_3[Bi(Bi_4)] + BiJ_3 \longrightarrow 6\ Bi + 3\ NaJ_3$ entladen werden. Diese Entladung kann nun-von Zintl u.Mitarbb.schon vorausgesagt-auch durch ein fremdes Kation -im vorliegenden Fall durch Indiumionen-erfolgen.Während Zintl u.Mitarbb. Na-Lösung vorlegten und mit Metallsalzlösung titrierten,wurden hier die Fällungen umgekehrt durchgeführt. Damit ergibt sich im Hinblick auf die unterschiedlich zusammengesetzten Fällungsprodukte die Deutung:

1.Fällungsphase ("Unvollständige Fällung")Unter der Annahme des niedrigeren Abscheidungspotentials von Bi erfolgt zunächst die Reduktion von BiJ_3 zu Bi.Gleichzeitig mit der jeweils lokalen Umwandlung in den Komplex $Na_3[Bi(Bi_4)]$ setzt die Entladung durch BiJ_3 und InJ_3 ge-

meinsam unter Bildung von Bi und InBi ein.Das Konzentrationsverhältnis beider Jodide ist danach zum InJ_3 verschoben.

2.Fällungsphase:Nach Nivellierung beider Abscheidungspotentiale setzt gleichzeitige Reduktion von BiJ_3 und InJ_3 unter Bildung von InBi und In_2Bi ein+).Diese Fällung erfolgt aber nicht über einen Entladungsmechanismus wie in der ersten Titrierphase,da zumindest InBi(vergl.Versuch 3,S.26 unten)indifferent gegenüber einer Lösung von Na in fl.NH_3 ist.Wird also die Fällung am Ende der ersten Fällungsphase abgebrochen, so erscheint die Phase In_2Bi nicht im Fällungsprodukt,was mit dem Ergebnis von Versuch 2 übereinstimmt.Über die Mengenverhältnisse läßt sich sagen:

1.Fällungsphase: $BiJ_3 + 3\,Na \rightarrow Bi + 3NaJ$; $5Bi + 3Na \rightarrow Na_3[Bi(Bi_4)]$

$2\,Na_3[Bi(Bi_4)] + BiJ_3 + InJ_3 \rightarrow 6NaJ + \underline{InBi} + \underline{10\,Bi}$

mit der Bilanz : InBi : Bi = 1 : 10

2.Fällungsphase: $BiJ_3 + InJ_3 + 6Na \rightarrow 6NaJ + \underline{InBi}$

$BiJ_3 + 2InJ_3 + 9Na \rightarrow 9NaJ + \underline{In_2Bi}$

mit der Gesamtbilanz : Phasen(InBi,In_2Bi):Bi = 3 : 10

Damit ergibt sich nach Durchlaufen beider Fällungsphasen ein prozentual größerer Anteil an InBi.Das Intensitätsverhältnis der Röntgenanalysen von Versuch 1 und 2 entspricht dem Reaktionsmechanismus,der der oben angegebenen Bilanz zugrunde gelegt wurde.

+) Da die Lösung In-reicher war,ist bei gleichzeitiger Reduktion von InJ_3 und BiJ_3 mit Legierungsbildung von In_2Bi zu rechnen.

Versuch 3 : Einwirkung von Natrium auf die Phase InBi:

Bei - 65°C wurde Ammoniak auf gepulvertes InBi kondensiert und anschließend metallisches Natrium durch Zerschlagen einer Glaskirsche in Lösung gebracht:

a) Einsatz von InBi im Überschuß: Einwirkungsdauer 1 h .Die InBi-Teilchen behalten ihren Glanz bei.Im Filtrat ist kein Bi nachzuweisen!

b) Einsatz von Natrium im Überschuß: Einwirkungsdauer auf 2 h erhöht. Im Abdampfrückstand des Filtrats ist nur Natrium vorhanden.

Versuch 4 : Einwirkung von Natrium auf metallisches Wismut:
Bei -65°C wurde Ammoniak auf gepulvertes Bi kondensiert und anschließend Natrium in Lösung gebracht.Die violette Lösung wurde nach 1 h filtriert. Für den Abdampfrückstand des Filtrates wurde analytisch die Zusammensetzung ermittelt:

$$Na_{1,2}Bi$$

Aus den Versuchen 3 und 4 ergibt sich die Möglichkeit die Phase InBi von Bi zu trennen.

d) Fällungen im System Indium-Antimon:

Im Zustandsdiagramm In-Sb existiert als intermetallische Phase nur die Verbindung InSb mit einem Schmelzmaximum von 524°C bei 50 At.% Sb und engem Homogenitätsgebiet (28).Andererseits gehört Sb zu den Elementen,die zur Bildung von Polyanionen befähigt sind.Zur Stützung des in den vorherigen Abschnitten vorgebrachten Entladungsmechanismus durch Fremdkationen wurde hier die Umsetzung von $Na_3[Sb(Sb_2)]$ bzw. von $Na_3[Sb(Sb_6)]$ mit einer Lösung von InJ_3 in fl.NH_3 durchgeführt.Die Fällung von InSb erfolgt hier insgesamt (im Vergl. zu den Vers.1,2 !) über eine l a n g s a m (s.u.) verlaufende Entladung des Komplexes, was auch nach allgemeiner Erfahrung aus der analytischen Chemie zu grobkristallinen,okklusionsfreien Niederschlägen führt.

1) Entladung von $Na_3[Sb(Sb_2)]$ durch InJ_3:

Einsatz: Die Legierung NaSb wurde erschmolzen (2) und unter O_2,H_2O-freiem Argon feinstgepulvert.Nach einer mehrstündigen Einwirkung von fl.Ammoniak bei -65°C unter intensiver Rührung wurde die Lösung durch eine Fritte in das Fällungsgefäß gedrückt,das eine Lösung von 513,1 mg InJ_3/30 ml NH_3-Lösung enthielt.

Fällungsvorgang: Tropfenförmige Titration in gleichen Zeitabständen.Die Gesamttitrationsdauer betrug 35 Minuten.Die Entfärbung (Na_3Sb_3 ist rot gefärbt!) erfolgte langsam bei gleichzeitiger Abscheidung heller,

metallisch glitzernder Teilchen an der Wandung.Im oberen Teil des Reaktionsgefäßes bildete sich ein heller,metallisch reflektierender Spiegel aus.Daneben erfolgte die Abscheidung einer dunkelgrauen Substanz mit offenbar geringerer Teilchengröße (Sb!)

Fällungsprodukt: Die mikroskopische Untersuchung ließ helle,ca.0,05 mm große Kristalle,die auf dunklerer,Sb-farbener Substanz aufgewachsen waren,erkennen.Das Röntgenogramm zeigte alle Interferenzen der Phase InSb mit scharfen Beugungsringen.Daneben sind nur die starken Interferenzen von metallischem Sb vorhanden.Es fehlen die Intensitäten "sst".Es ist anzunehmen,daß -der Beobachtung entsprechend-ein Teil Antimon röntgenamorph gefällt wurde.Die Analyse des Fällungsproduktes nach einem für die Mikroanalyse modifizierten Verfahren von M.C.Bachelder u.P.M.Sparrow (29) ergab ein Verhältnis von InSb : Sb = 1 : 1,7. Die Reaktionsgleichung

$$Na_3\,[Sb(Sb_2)] + InJ_3 \longrightarrow 3\ NaJ + \underline{InSb} + 2\ Sb$$

erscheint insofern gerechtfertigt.

2) Entladung von $Na_3\,[Sb(Sb_6)]$ durch InJ_3 :

Die Legierung"Na_3Sb_7 " wurde erschmolzen und mit fl.Ammoniak umgesetzt (siehe vorhergehenden Versuch!).

Fällungsprodukt: Die Röntgenaufnahme zeigte alle Reflexe von metall.Sb, sowie von der Phase InSb nur die sehr starken und starken Intensitäten. Die analytische Untersuchung ergab ein Verhältnis von InSb : Sb = 1:8 Mit einiger Wahrscheinlichkeit ist für den Reaktionsverlauf anzusetzen:

$$Na_3[Sb(Sb_6)] + InJ_3 \longrightarrow \underline{InSb} + 3\ NaJ + \underline{6\ Sb}$$

3) Untersuchungen,die die Entladung von Polyanionen durch Fremdsalze zum Gegenstand haben,liegen nur von G.W.Watt u.T.E.Moore 1948 (31) vor: 0,3040 g Na_3Bi wurden zu einer Lösung von 0,7880 g AgJ in fl.NH_3 gegeben.Es wird eine stürmische,exotherme Reaktion unter Fällung einer grauen und einer schwarzen Substanz - bestehend aus Silber und Wismut- angegeben.Tatsächlich müßte diese Fällung auf Grund des Zustandsdiagramms aus Ag bezw. α -Ag-Mischkristallen und Bi bestanden haben. Eine Umsetzung von BiJ_3 mit Natrium ergab nach Watt u.Moore ein pyrophores Produkt.Erst durch Zusatz von NH_4Br zu der Ammoniaklösung konnte die Pyrophorität vermieden werden.

e) Fällungen im System Kupfer-Beryllium:

Es wurde versucht,die (thermodynamische)Aktivität des Berylliums durch Legierungsbildung zu verringern.Die Einwaage an CuJ und BeJ_2 wurde im Hinblick auf die im Zustandsdiagramm vorhandene Phase Be_3Cu (29,85 Gew.%Be mit Schmelzmax. bei 1239°C) vorgenommen.Die Reduktion wurde bei -55°C durchgeführt.Weder die direkte noch umgekehrte Titration mit Natriumlösung ergab nach der röntgenographischen Untersuchung Anzeichen einer Legierungsbildung.Die Aufnahmen-auch der der getemperten Produkte -zeigten lediglich die Interferenzen von unlegiertem Cu. Die Analyse des Extraktionsrückstandes ergab 40,9 mg Be , 0,0 mg Cu. Eingesetzt als BeJ_2 waren 42,5 (Be-Bestg. als $Be_2P_2O_7$) Es ist somit keine Bildung einer Cu-Be-Phase erfolgt.
Untersuchungen von G.Heymer u.A.Schneider (63) zur Fällung von Be-Zr, Cu-Zr,Ag-Zr und Hg-Zr ließen in keinem Fall Legierungsbildung erkennen. Im Falle der Legierungspartner Cu,Ag und Hg resultierten Gemische von Zirkonnitrid ZrN mit den jeweiligen Metallen.Im Falle Be-Zr enthielt das Fällungsprodukt lediglich ZrN.

Im hiesigen Laboratorium ebenfalls durchgeführte Untersuchungen von G.Heymer u.A.Schneider (63) ließen erkennen:Die Reduktion von $ZrBr_4$ alleine mit Natrium führt primär zu metallischem Zr.In Sekundär-Reaktionen,die nicht unterbunden werden konnten,reagiert das gefällte Zr mit NH_3 über Zr-Amid,Zr-Imid weiter zu ZrN.(vergl.Tab.IV,4 S.30)

II. Systematik der Ergebnisse.

1. Verhalten der Metallhalogenide gegenüber Natrium in Gegenwart von fl. Ammoniak.

Tabelle IV gibt unter Einbeziehung aller bisher vorliegenden Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen M e t h o d e und Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Halogeniden mit fl. Ammoniak alleine sowie bei Gegenwart von Natrium.

Tabelle IV [+)]

Umsetzungen von Metallhalogeniden mit Na in fl. Ammoniak .

1) ⟨Halogenid⟩ → [Ammoniakat] —[Na]→ ⟨Me⟩ → amorph / krist.

z.B. CuJ (S. 10 ff)

a) ⟨Halogenid⟩ → [Ammoniakat] —⟨Na⟩[++)]→ ⟨Me, amorph⟩

z.B. NiJ_2

b) ⟨Halogenid⟩ → ⟨Ammoniakat⟩ —[Na]→ ⟨Me, amorph⟩

z.B. $NiBr_2$ [Ammoniakat]

2) ⟨Halogenid⟩ → [Ammoniakat] —[Na] Überschuß→ [Polyanion. Salz] —T→ Na + Me

z.B. BiJ_3

3) ⟨Halogenid⟩ → [Ammoniakat] —[Na]→ [Kompl. Me-N-Na-Verbb.]

z.B. BeJ_2 [Ammonobas. Salz]

4) ⟨Halogenid⟩ → [Ammoniakat] —[Na]→ {Me} —NH_3→ ⟨Amido-Me⟩ / ⟨Imido-Me⟩ —T→ Me-N

z.B. $ZrBr_4$ ⟨Ammonobas. Salz⟩

5) ⟨Halogenid⟩ → ⟨Ammonobas. Salz⟩ —[Na]→ ⟨Kompl. Me-N-Na⟩ ; ⟨Me⟩

z.B. $TiCl_4$

6) ⟨Halogenid⟩ → [Ammoniakat] —[Na]→ ⟨Me-Na / Me-Amid / Me-Imid⟩ —T→ Me-N —T→ Me + N

z.B. GeJ_4 ⟨Ammonobas. Salz⟩

[+)] [ ] = gelöst in fl. NH_3
⟨ ⟩ = suspendiert in fl. NH_3
Me = Metall
{ } = intermediär

[++)] fest eingetragen

Aus Tabelle IV ist ersichtlich,daß für die Fällung von Metallen - günstigste Fällungsbedingungen seien vorausgesetzt - folgende Gesichtspunkte wesentlich sind:[+)]

a) Verhalten der Halogenide gegenüber fl.Ammoniak.

b) Verhalten der gefällten Metalle gegenüber fl.Ammoniak.

a)Verhalten der Halogenide gegenüber fl.Ammoniak: Die folgende Tabelle gibt das Verhalten der meisten Übergangsmetall-Halogenide -soweit es bisher bekannt ist - wieder.

Tabelle V

Verhalten der Halogenide der Übergangsmetalle gegenüber fl.Ammoniak.(Literaturzitate)

Gruppe im P.S	Halogenid	Reaktionsprodukt mit fl.Ammoniak	Lit.
IV a	$TiCl_4$	$Ti(NH_2)_3Cl$	(42)
	$TiCl_3$	$TiCl_3 \cdot 6NH_3$ (-78°C)	(43)
	$TiCl_2$	$TiCl_2 \cdot 4NH_3$ (-78°C)	(43)
	$ZrCl_4$	$Zr(NH_2)Cl_3$	(44)
	$ZrBr_4$ [++)]	$3ZrBr_4 \cdot xNH_3 + yNH_3 \rightleftharpoons 3Zr(NH)_2 \cdot 7NH_4Br \cdot zNH_3 + 5NH_4Br$	(45)
	$ThCl_4$	$ThCl_4 \cdot 6NH_3$	(44)
V a	VCl_3	$V(NH_3)Cl_3$ (-33°C)	
	VBr_3	" Br_3 "	(46)(48)
	VCl_4	$VCl(NH_2)_3$	(47)
	$NbCl_5$	$NbCl_3(NH_2)_2$	(49)
	$TaCl_5$	$Ta(NH_2)_2Cl_3 \cdot 7NH_3$ (-33,5°C)	(50)
		$TaCl_5 \cdot xNH_3$ (t<0°C)	(51)

[++)] Gleichgewicht ← : t < - 33°C; konz.Lösung.

[+)] Die thermische Zersetzung der Nitride (Ge_3N_4),sowie der Na-Me-Verbb. (Bi-Na) ist in der vorliegenden Untersuchung,die sich mit der Direktausfällung von Metallen beschäftigt,nur von sekund.Bedeutung.

(Fortsetzung von Tab.V)

VI a	$CrCl_3$	$[Cr(NH_3)_6]\ Cl_3$	
		$[Cr(NH_3)_5\ Cl]\ Cl_2$	(52)(53)
	$MoCl_5$	$Mo(NH_2)_4\ Cl$	(54)
	WCl_6	Ammonolyse	(54)
	UCl_4	$UCl_4 \cdot 12\ NH_3$ (-78°C)	(59)
VII a	$Mn\ Hal_2$	$Mn\ Hal_2 \cdot x\ NH_3$	(16)
VIII			
	$FeCl_2$	$FeCl_2 \cdot xNH_3$	(16)
	$CoCl_2$	$CoCl_2 \cdot xNH_3$	(16)
	NiJ_2	$NiJ_2 \cdot xNH_3$ Löslichkeit bestimmt	(18)
I b	CuJ	$CuJ \cdot 4NH_3$ (Löslichkt.best.)	(17)
	AgCl	Löslichkeit von (58) bestimmt	(58)
	AuHal	$AuHal \cdot x\ NH_3$	(55)
II b	$ZnHal_2$	$ZnHal_2 \cdot xNH_3$	(57)
	$CdHal_2$	$CdHal_2 \cdot xNH_3$	(30)
	$HgHal_2$	$HgHal_2 \cdot xNH_3$	(30)

Zusammenfassend ist zu erkennen, daß die kovalent gebundenen Halogenide ammonobasische Salze bilden, d.h. die Ammonolyse nimmt ab mit wachsendem Atomgewicht des Metalls (Beispiel Gruppe IV) .

Während - Tab.IV entsprechend -Ammoniakate bei der Umsetzung mit Natrium reine Metallfällungen ergeben, führt die Umsetzung von ammonobasischen Salzen (Ammonolyseprodukte) zu komplexen Stickstoffverbindungen. Aus Tabelle V ist zu entnehmen, daß u.U. (Beispiel $ZrBr_4$) Ammonolysegleichgewichte durch Herbeiführen von tiefen Temperaturen und stark konzentrierten Lösungen zur Ammoniakatseite zu verschieben sind. Andererseits jedoch führt die Einwirkung von Natrium zu einer Verschiebung der Gleichgewichte:

(45) z.B. $[ZrBr_4 \cdot xNH_3] + y\ NH_3 \rightleftharpoons 3(Zr(NH)_2 \cdot 7\ NH_4Br \cdot zNH_3) + 5\ \underline{NH_4Br}$

(12) z.B. $[Al(NH_3)_6]^{3+} + NH_3 \rightleftharpoons [Al(NH_2) \cdot 5\ NH_3]^{2+} + [NH_4^+]$

in umgekehrter Richtung, indem die Reaktion

$$2\ NH_4^+ + 2\ Na \longrightarrow H_2 + 2\ NH_3 + 2\ Na^+$$ einsetzt (12).

Die weitere Einwirkung von Natrium würde eine Weiterreaktion unter Bildung von komplexen Metall-Stickstoff-Natriumverbindungen im Sinne Schema 3,4 oder 5 der Tab.IV ergeben. Im Vergleich damit erscheint bemerkenswert für eine Beurteilung des Reaktionsverlaufes der bisher noch nicht untersuchten Halogenide der Tab.V, daß der Ammonolysengrad bei AlJ_3 (12,66,70) und BeJ_2 (64,65) offenbar sehr klein ist, und daß bei Zimmertemperatur stabile Ammoniakate existieren. (67)

b) Verhalten der gefällten Metalle gegenüber Ammoniak:

Die in Schema 4 und 5 der Tabelle IV wiedergegebene Beobachtung, daß intermediär oder im Endprodukt neben komplexen Stickstoffverbindungen Metall auftritt, wird belegt durch:

1) Im Reaktionsprodukt von $(TiCl_4 + Na)_{NH_3 fl.}$ konnte durch Elektronenbeugung metallisches Titan nachgewiesen werden. Bei der Elektrolyse von $TiCl_4$ in fl.Ammoniak wurde Ti in Form von Einschlüssen in einer weißen Substanz erhalten (Sato, Mitarbb.11)

2) Bei der Extraktion des schwarzen(!) Reaktionsproduktes von $(ZrBr_4 + Na)_{NH_3 fl.}$ mit fl.Ammoniak trat Gasentwicklung ein. Beim Erhitzen im HV entstand unter H_2- und NH_3-Abgabe gelbes(!) Zirkonimid, zuletzt schwarzbraunes ZrN (Heymer u. Schneider(63)

Die Vermutung einer unmittelbaren Reaktion zwischen gefällten Metallen und NH_3 läßt sich durch Elektrolytische Untersuchungen bestätigen:+)

1) Bei der Elektrolyse von AlJ_3 in fl.NH_3 wurde an der Kathode zunächst eine tiefblaue Färbung (ionisiertes metall.Al (68)) beobachtet, die unter Bildung eines weißen Niederschlages (Al-Amid) verschwindet (69).

2) Die angeblich beobachtete Fällung von metall.Beryllium (61) aus einer Lösung von $BeCl_2 \cdot xNH_3$ in fl.NH_3 durch kathodische Reduktion wird neuerdings von I.A.Menzies u.Mitarbb.(60) widerlegt.

+) Reaktionen zwischen Alkaliamid und red.Metall, wie sie bei den Reduktionen von MnJ_2(4), $ThBr_4$ u. $FeBr_2$(62)(13) auftraten, bleiben hier außer Betracht, da sie durch entsprechende Fällungstechnik zu verhindern sind.

Zusammen mit weiteren Versuchen zur kathodischen Reduktion(71)72) ist festzustellen,daß oxydfrei und oberflächenreich abgeschiedene Metalle mit stärker elektropositivem Charakter als Mangan mit NH_3 reagieren. Wie gezeigt werden konnte (63)+), haftet NH_3 auch im Hochvakuum sehr fest am Metall und läßt sich nicht bei tiefen Temperaturen-bei denen die Reaktion mit dem Metall noch unmerklich ist-abpumpen.

+) Untersuchungen v.G.Heymer u.A.Schneider in unserem Laboratorium.

2.Bedingungen für die Ausfällung von intermetallischen Phasen.

Da die Fällung im Temperaturbereich um - 65°C erfolgt,ist kein Platzwechsel innerhalb der einmal gebildeten Legierung möglich.Notwendig zur Fällung e i n e r Phase durch gemeinsame Reduktion zweier Halogenide mit Natrium in fl.Ammoniak ist gleiches Abscheidungspotential.CuJ und BeJ_2 werden-der Potentialdifferenz entsprechend-nacheinander reduziert,also ohne daß die Affinität der Legierungsbildung wirksam werden kann++Tabelle VI gibt die Spannungsreihen der Metalle in fl.Ammoniak (Pleskow (73)) und Wasser wieder.+++)

Tabelle VI

Spannungsreihe der Metalle in NH_3fl.und H_2O

($E_{H(H_2O)} = 0$)

	H_2O	NH_3		H_2O	NH_3
Li/Li^+	-2,96	-3,23	Cd/Cd^{++}	-0,40	-1,19
Rb/Rb^+	-292	-2,92	Tl/Tl^+	-0,34	-
Cs/Cs^+	-2,92	-2,94	Pb/Pb^{++}	-0,13	-0,67
K/K^+	-2,92	-2,97	H_2/H^+	0	-0,99
Ca/Ca^{++}	-2,76	-2,63	Cu/Cu^{++}	+0,35	-0,56
Na/Na^+	-2,71	-2,84	Cu/Cu^+	+0,52	-0,58
Zn/Zn^{++}	-0,76	-1,52	Ag/Ag^+	+0,80	-0,16

+) Zwischen der kathodischen Reduktion und der Reduktion mit Natrium besteht kein prinzipieller Unterschied.Metallisches Natrium spaltet sich beim Lösevorgang in Kation und "solvatisiertes" Elektron.

++) Polarographische Bestimmungen(Halbwellenpotentiale) bei(41).

Möglichkeiten zur Angleichung der Potentiale sind:

1) Änderung des Konzentrationsverhältnis.
2) Herabsetzung der Ionenkonzentration des einen Metallhalogenids durch zusätzliche Komplexbildung.
3) Zugabe von spezifischen Inhibitoren.

III. Experimentelle Verfahren.

1. Darstellung der Metalljodide.

Zur Darstellung der wasserfreien,oxyjodidfreien Jodide von Germanium.Wismut,Beryllium und Indium sowie zur Reinigung von Antimonjodid wurde die in Abb.8,S.36 wiedergegebene Verbundapparatur entwickelt,die aus dem Reaktionsgefäß I,dem Sublimationsgefäß II und dem Aufbewahrungsgefäß III besteht.

Allgemeine Arbeitsweise:

a)Einfüllen der Substanzen: Jod (im Überschuß) und Metall (Späne,Pulver) werden von links in das Reaktionsgefäß I,das mit Argon gefüllt ist, eingeführt.Die Gesamtapparatur wird nunmehr von rechts her längere Zeit mit Argon durchspült.Dadurch wird eine vorzeitige Reaktion zwischen Jod,Metall und Spuren Luft bzw.Feuchtigkeit vermieden.

b)Reaktion: Von links her strömt Trägergas in das Reaktionsgefäß.Der Ofen befindet sich in Stellung I und bringt somit am linken Ende Jod zum Verdampfen,während in der Mitte das Metall auf Reaktions-Temperatur gehalten wird.Das gebildete Jodid sublimiert nach Gefäß II.

c)Reinigung:(U.a.von mitgerissenem Metallstaub!) Im Ar-Strom wird das Reaktionsgefäß bei Verengung a abgeschmolzen.Von rechts her wird über Hahn 3 evakuiert.Der Ofen wird in Stellung II gebracht und langsam bis zur beginnenden Sublimation aufgeheizt.Nach beendeter Sublimation wird die Verengung b abgeschmolzen,dann Gefäß III zur Entfernung noch vorhandener flüchtiger Verbindungen (Jod)kurz aufgeheizt und zuletzt über Hahn 3 mit Ar gefüllt.

d)Überführung: (Abb.8 B) Zur jeweiligen Entnahme von Metalljodid wurde ein kleiner,mittels zwei starrer Drähte kippbarer, graduierter Becher mit Schliffdeckel im Ar-Strom eingeführt und bei geschlossener Kappe evakuiert.Der Becher wurde anschließend im Argonstrom gefüllt,aufgerichtet und mit aufgesetztem Schliffdeckel zur Wägung gebracht.

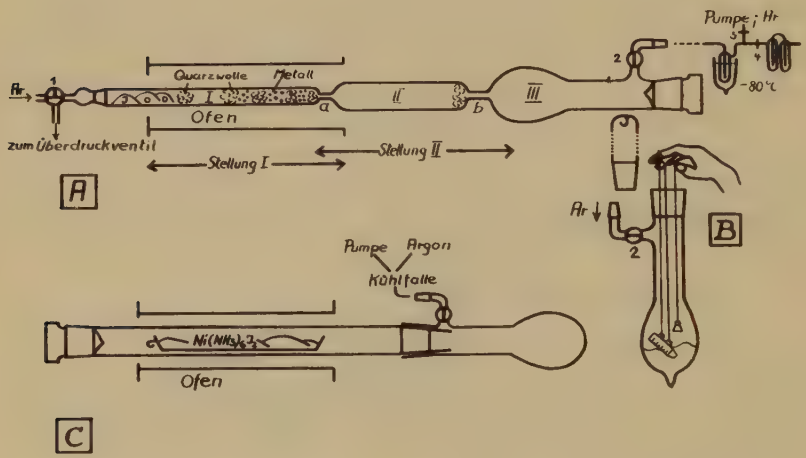

Abb.8

Verbundapparatur zur Darstellung,Reinigung und Aufbewahrung von Metalljodiden.

Spezielle Arbeitsweise:

Tabelle VII

Metall-Halogenid	Farbe	Gefäßmaterial	Trägergas	Reaktions-Temp. °C	Gehalt an Metall
GeJ_4	rot	Jenaer Glas	Ar	220-250	+1%(GeO_2)
BiJ_3	schwarz-blau	"	"	300-320	-0,06%(Kompl)
InJ_3	hellgelb	"	"	200	-0,2% (In_2O_3)
BeJ_2	weiß	Quarzglas	H_2	880	+0,6% ($Be_2P_2O_7$)

SbJ_3 ,rot,wurde durch Umsetzung von Jod und Antimon in Schwefelkohlenstoff hergestellt (35).Zur Reinigung wurde das Rohprodukt von links in das mittlere Gefäß II der Verbundapparatur eingeführt und überschüssiges Jod im Argonstrom nach I sublimiert.Nachdem bei a abgeschmolzen worden war,erfolgte die Vakuumsublimation nach Aufbewahrungsgefäß III.

NiJ_2 ,schwarz,wurde durch thermischen Abbau von $Ni(NH_3)_6J_2$ (36)(37)im Apparaturteil C der Abb.8,S.36 gewonnen.(Analyse: genau"NiJ_2" ; Dimethylglyoxim)

CuJ ,weiß,wurde nach üblichem Verfahren aus $CuSO_4$ und KJ in Gegenwart von SO_2 hergestellt (35).Wesentlich erschien die Verwendung eines Überschusses an schwefliger Säure,der zuletzt unter Luftausschluß mit Methanol und Äther entfernt wurde.Getrocknet wurde im Hochvakuum zunächst bei 110°,dann unter Jodzusatz bei max. 400°C.(38) Analyse: - 0,6 % Cu.

2. Apparatur und Methode zur Bestimmung der Löslichkeiten in fl.NH_3.

Die Bestimmung der Löslichkeit der Metalljodide wurde in einer Apparatur nach G.Heymer u.A.Schneider (56) durchgeführt.Abb.9

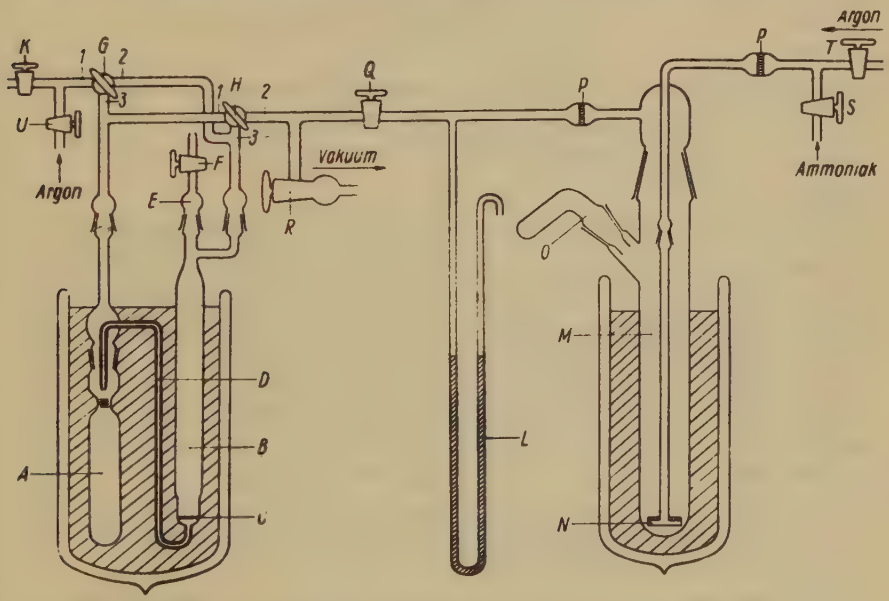

Abb.9

Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit in fl.Ammoniak.

Für die eigenen Untersuchungen kann angegeben werden:

Temperaturkonstanz: ± 0,2 °C (Kryostat n.Zintl u.Neumayr (40))

Temperaturmessung: NH_3-Dampfdruckthermometer (Verwendung unmittelbar bei jeder Bestimmung!)

Volumenmessung: Das Filtriergefäß enthielt den Teil einer Mikrobürette. Ablesebeispiel: 10,480 ± 0,005 ccm.

Analytische Bestimmung : Ni : Fällung als Ni-Dimethylglyoxim
Cu : Komplexometrisch gegen Murexid

3. Fällungsapparatur und Versuchsführung:

Die Apparatur zur Fällungen von Metallen und Metallphasen aus fl. Ammoniak besteht im wesentlichen aus:(vergl.Abb.10)

1)Reaktionsgefäß R
2)Bürette B
3)Filtrier-bzw.Extraktionsgefäß F
4)Analysenentnahme A
5)Ammoniakvorratsgefäß V
6)Titriermanometer T (nach (1))
7)Kryostat (nach (40))

Hinzu kommen technische Hilfseinrichtungen,z.B.eine halbautomatische Dewar-Wechselvorrichtung,die bei den einzelnen Operationen sehr schnelles Arbeiten gestattet,

Versuchsführung:

I)Einfüllung der Ausgangssubstanzen:Eine Kirsche mit oxydfreiem Na(1) (39) (39)wird in B unter strömendem Ar zerstoßen.Die Metalljodide werden im geforderten Gewichtsverhältnis mittels der Becher (Abb.8B) in R unmittelbar auf der Fritte geleert. (Garantie für gefordertes Gewichtsverhältnis in der Lösung!)In V wird Ammoniak über Natrium einkondensiert und bei -70°C permanente Gase(H_2) abgepumpt.

II)Einkondensieren:Ammoniak wird aus V über Hahn 6 in die evakuierten Gefäße R und B einkondensiert.(Dabei Dewar III unten. Dewar I kühlt R und B;Stellung der Hähne wie gezeichnet!)Mit Hahn 8 wird das Ammoniak-Volumenverhältnis zwischen B und R geregelt.

III)Rühren: Dewar III wird hochgefahren.Auftretende Druckminderung in V wird durch gleichzeitige Ar-Zufuhr unter Manometerbeobachtung (M) genau kompensiert.

IV)Fällen:Zunächst wird Druckausgleich zwischen R und B hergestellt. (Hahn 1 um 90°r drehen)Die Titration (Fällung) wird eingeleitet durch Drehen der Hähne 5 (90°l), 1 (zurück in Ausgangsstellung)

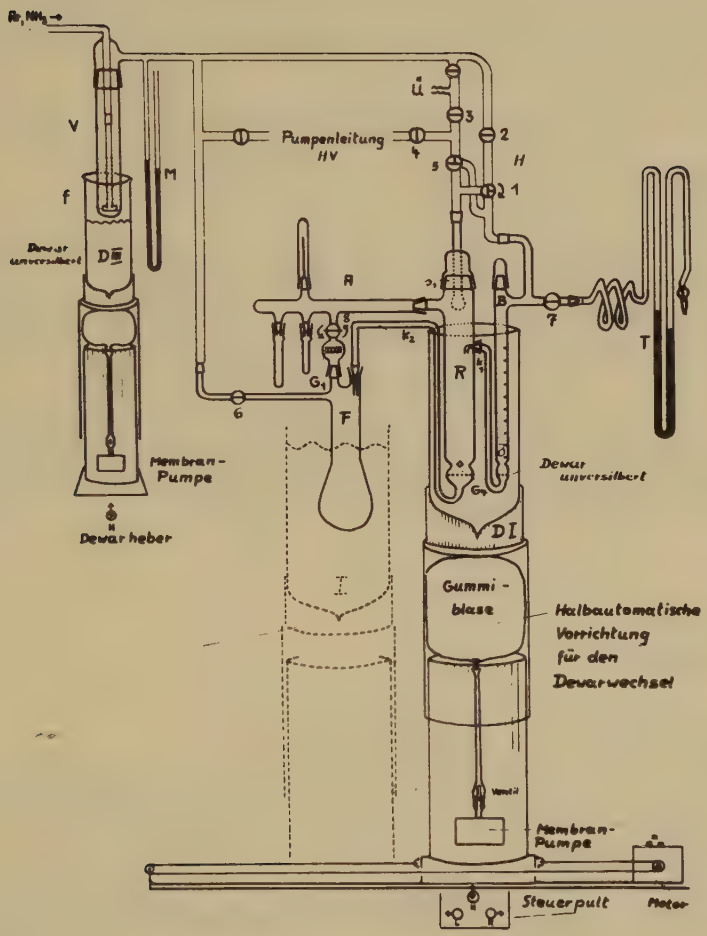

Abb.10

Veruchsanordnung zur Fällung von Metallen und intermetallischen Phasen aus fl.Ammoniak.

und 7 (vorsichtig öffnen!):Die Lösung aus B tritt durch die Kapillare k_1 in R ein.Während der Titration wird die Rührung nicht unterbrochen. Unterbrechung der Titration tritt bei gleichzeitigem Drehen von Hahn 7 (schließen!) und 5 (in Ausgangsstellung bringen) sofort ein.Nach beendeter Fällung wird die Bürette B in strömendem Ar abgenommen und die Schlifföffnung verschlossen.

V) Filtrieren: Mit Dewar I wird Gefäß F gekühlt.Durch kurzfristiges Abpumpen über Hahn 6 wird in F ein geringer Unterdruck erzeugt:Die Lösung f i l t r i e r t a u g e n b l i c k l i c h durch k_2 nach F.

VI) Extrahieren: Die Abtrennung Ammoniaklöslicher Salze erfolgt durch Extraktion.Dewar I wird in die Ausgangsstellung zurückgebracht und kühlt Gefäß R.Über Hahn 8 wird aus F Ammoniak in R einkondensiert (=Herunterspülen des Fällungsproduktes!).Schließen von Hahn 8 bewirkt,daß Ammoniak durch die Kapillare k_2 in R eintritt=(Aufwirbeln des Fällungsproduktes)Die durchschnittliche Zahl der Extraktionen betrug 7 - 10 .

VII) Probenahme: Nach der letzten Extraktion läßt man aus Gefäß F allen Ammoniak absieden und trennt Gefäß F von der übrigen Apparatur ab.Nach Schließen der Schlifföffnungen wird die Apparatur auf HV evakuiert und zuletzt mit Ar gefüllt.Durch Neigen der Apparatur wird das Fällungsprodukt zur Probenahme nach A befördert.

4. Untersuchungsverfahren.

a) Allgemeine und mikroskopische Untersuchung.+)

b) Röntgenographische Untersuchung:

(Verfahren nach Straumanis mit Verwendung von gefilterter Kα(Fe) und Kα(Cu) -Strahlung.)Bei der Auswertung von Röntgenaufnahmen der ungetemperten Cu-Ni-Mischkristalle erschien es auf Grund erhöhter Linienbreite (Interferenz (222) max.0,6 mm Gesamtschwärzung) sinnvoll, jeweils die Linienmitten zu vermessen und ein mittleres λ(Fe) der Berechnung der Gitterkonstanten zu Grunde zu legen.Zur Kontrolle wurden die Gitterkonstanten der unter gleichen Bedingungen gefällten reinen Metalle mit den tabellierten Werten verglichen:

$a_{Cu} = 3{,}608$ Å $\quad a_{Cu,red.} = 3{,}61_6$ Å

$a_{Ni} = 3{,}517$ Å $\quad a_{Ni,red.} = 3{,}52_5$ Å

+) Verwendung fand u.a. eine Stereo-Binokulare Prismenlupe,Fa.Leitz

Auf Grund der Linienbreite wird die Angabe der Gitterkonstanten der gefällten Mischkristalle in der dritten Dezimale unsicher.Die Röntgenogramme der übrigen Fällungsprodukte wurden verglichen mit denen getemperter Metalle bzw. erschmolzener und getemperter Phasen.Es wurden von jedem Fällungsprodukt mehrere Röntgenaufnahmen angefertigt.

c) Magnetische Untersuchung:

Wie Abb.6 S.20 erkennen läßt,ändert sich die Curie-Temperatur im System Cu-Ni proportional mit der Zusammensetzung.Die Curie-Temperaturen wurden von M.A.Krupkowski (27) auf 0,1°C genau bestimmt.Abb.11 gibt die einfache Anordnung wieder,wie sie zur Bestimmung der magnetischen Umwandlung der Fällungsprodukte Verwendung fand.Mit einem starken Magnet wurde im Temperaturbad festgestellt,bei welcher Temperatur Anziehung der Pulver erfolgte.Hochspringen und Wiederabfallen der Teilchen bei wechselnden Temperaturen ließ sich gut beobachten.
Die Bestimmung war im Temperaturbereich unterhalb Zimmertemperatur mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5° durchzuführen ,entsprechend einer Konzentrations-Distanz von rd. $\pm$ 0,1 % .

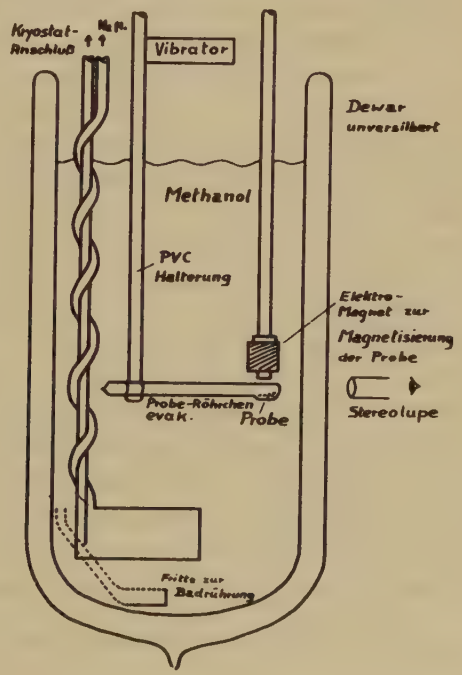

Abb.11
Bestimmung der Curie-Temperatur.

C. Zusammenfassung der Arbeit

Natrium bildet mit Elementen,die 1 bis 4 Stellen vor den Edelgasen stehen,in fl.Ammoniak beständige "Polyanionische Salze".Mit Verbindungen von Elementen,die 5 bis 7 Stellen vor den Edelgasen stehen, reagiert Natrium in fl.Ammoniak unter Ausfällung von Metall-bzw.Natrium-Metallphasen.(Zintl u.Mitarbb.1930-33)Die Metallfällungen werden in der Literatur als tiefschwarz,meist pyrophor angegeben.

In der vorliegenden Arbeit werden nichtpyrophore,metallfarbene und röntgenkristalline Metallfällungen von Cu,Ni,In und Bi aus flüssigem Ammoniak bei -50 bis -70°C beschrieben.Die Fällungen erfolgten durch Umsetzung von Metallhalogeniden mit metallischem Natrium in fl.Ammoniak Es wurden die Ursachen untersucht,die einerseits zur Fällung amorpher, andererseits kristalliner Metalle führen.Im Zusammenhang damit wurden die Löslichkeiten in fl.Ammoniak von CuJ[+)],NiJ_2,InJ_3 und BiJ_3 untersucht.

Versuche zur Darstellung von Legierungen bei Temperaturen unterhalb 0°C sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.Intermetallische Phasen, wie Ni_2In (Schmelzmaximum 950°C),InBi,Mischkristalle von Cu und Ni, Phasen mit verdecktem Schmelzpunkt,wie Ni_3In_7,Ni_2In_3 und In_2Bi konnten durch Umsetzung der jeweiligen Jodide mit Natrium in fl.Ammoniak bei -65°C unmittelbar röntgenkristallin,teils grobkristallisiert gefällt werden.Der Nachweis wurde im ungetemperten Zustand röntgenographisch sowie durch Bestimmung der Curie-Temperatur geführt.Röntgenaufnahmen der Phasen Ni_3In_7 und Ni_2In_3 sind hinsichtlich der Schärfe der Debye-Scherrerlinien besser als die von fünf Tage. lang bei 400°C getemperten Test-Phasen und fast gleichwertig mit Aufnahmen nach einer Temperungsdauer von 13 Tagen bei 400°C im Vakuum.

Die Entladung der Polyanionen-Komplexe $Na_3[Sb(Sb_2)]$ und $Na_3[Sb(Sb_7)]$ mit InJ_3 führt in langsam verlaufender Reaktion bei -65°C zur Kristallisation von InSb (Smp.524°C).Auf Grund analytischer Untersuchungen können die Reaktionsgleichungen angegeben werden.Die Reaktion zwischen Natrium und Wismut einerseits und InBi andererseits wurde untersucht (Methode z.Trennung von Bi/InBi) .Aus Gründen der Systematik wurden die Untersuchungen ausgedehnt auf Fällungen von ausgesprochen unedlen Metallen,

+) Eine Lösung von CuJ ist nicht-wie bisher beschrieben-tiefblau,sondern farblos.

z.B.Beryllium.Ursachen,die eine Metallfällung unmöglich machen,sind vollständige Ammonolyse,Verschiebung der Ammonolyse-Gleichgewichte bei Einwirkung von Natrium und die Reaktion zwischen gefälltem Metall und Ammoniak,die zu teils löslichen,teils unlöslichen Metall-Stickstoff-Verbindungen führen.CuJ und BeJ_2 werden der Potentialdifferenz entsprechend nacheinander reduziert.

Es wird auf Grund der Untersuchungen eine Übersicht gegeben über das wahrscheinliche Verhalten von nicht untersuchten Halogeniden der Übergangsmetalle gegenüber Ammoniak,wie auch in Gegenwart von Natrium. Es wurde eine Apparatur zur Fällung und Reinigung von Metallphasen entwickelt.Eine neue Verbundapparatur zur Darstellung,Reinigung und Aufbewahrung sowie zur Luft-freien Wägung von Metallhalogeniden wird beschrieben.

D. Literaturverzeichnis

1) E.Zintl,J.Goubeau u.W.Dullenkopf,Z.phys.Chem.A 154,1 (1931)
2) E.Zintl u.A.Harder,Z.phys.Chem.A 154,47 (1931)
3) E.Zintl u.W.Dullenkopf,Z.phys.Chem.B 16,183 (1932)
4) W.M.Burgess u.E.H.Smoker,Chem.Rev. 8,266 (1931)
5) " " ,J.Am.Chem.Soc. 52,3573 (1930)
6) C.A.Kraus u.H.F.Kurtz,J.Am.Chem.Soc. 47,43 (1925)
7) W.M.Burgess u.F.R.Holden,J.Am.Chem.Soc. 59,459 (1937)
8) Hovey u.W.M.Burgess,unpubl.zit.v.4)
9) W.M.Burgess u.J.W.Eastes,J.Am.Chem.Soc. 63,2674 (1941)
10) G.W.Watt u.D.D.Davies,J.Am.Chem.Soc. 70,3753 (1948)
11) S.Sato,Y.Awata,K.Ishikawa,T.Awata u.A.Sukuma (Bericht von Kagaku Kenkynjo)Naturwissenschaftl.Laboratorium,Tokyo (1955)
Vergl.Arbeiten:Repts.Sci.Research Inst.Tokyo 31,410 (1955)
12) W.L.Taylor,E.Griswold und J.Kleinberg,J.Am.Chem.Soc. 77,294 (1955)
13) G.W.Watt u.W.A.Jenkins jr.,J.Am.Chem.Soc. 73 ,3275 (1951)
14) R.C.Young,J.Am.Chem.Soc. 57,1195 (1935)
15) F.Laves u.H.J.Wallbaum,Z.angew.Min.4,17 (1942)
16) W.Biltz,Z.anorg.allg.Chem.148,145 (1925)
17) " , " 119,97 (1921)
18) W.Biltz u.B.Fetkenheuer,Z.anorg.allg.Chem. 83,163 (1913)
19) E.Zintl u.H.Kaiser,Z.anorg.allg.Chem. 211,113 (1933)
20) W.C.Johnson u.A.C.Wheatley,Z.anorg.allg.Chem.216,273 (1934)
21) E.Hohmann,Z.anorg.allg.Chem.257,113 (1948)
22) R.Schwarz u.P.W.Schenk,Ber.dtsch.Chem.Ges. 63,296 (1930)
23) W.C.Johnson u.A.E.Sidwell,J.Am.Chem.Soc. 55,1884 (1933)
24) R.Schwarz u.A.Jeanmaire,Ber.dtsch.Chem.Gesellsch. 65,1663 (1932)
25) M.Hansen,Constitution of Binary Alloys (1958)
26) E.A.Owen u.L.Pickup,Z.Krist.88,116 (1934)
27) M.A.Krupkowski,Rev.Métall.(Mémoires)131 26,131 (1929)
28) T.S.Liu u.E.A.Peretti,Trans.A.S.M. 44,540 (1952)
29) M.C.Bachelder u.P.M.Sparrow,Analyt.Chemistry 29,149 (1957)
30) W.Biltz u.C.Mau,Z.anorg.allg.Chem.148,170 (1925)
31) G.W.Watt u.T.E.Moore,J.Am.Chem.Soc.70,1197 (1948)
32) Spitzer,Z.Elektrochem. 11,345 (1905)
33) H.S.Booth u.M.Merlub-Sobel,J.phys.Chem. 35,3303 (1931)

34) H.P.Cady u.R.Taft, J.phys.Chem. 29, 1071 (1925)
35) G.Brauer, Handbuch der präparativen anorg.Chemie (1954)
36) Inorganic Synthesis III , 194 (1946)
37) W.Biltz u.E.Birk, Z.anorg.allg.Chem. 127, 34 (1923)
38) C.Tubandt, E.Rindtorff u.W.Jost, Z.anorg.allg.Chem. 165, 195 (1927)
39) G.Heymer u.A.Schneider, Z.anorg.allg.Chem. 286, 118 (1956)
40) E.Zintl u.S.Neumayr, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 234 (1930)
41) H.A.Laitinen u.C.E.Shoemaker, J.Am.Chem.Soc. 72, 4975 (1950)
H.A.Laitinen u.C.J.Nyman " 70, 2241 (1948)
A.D.McElroy u.H.A.Laitinen, J.phys.Chem. 57, 564 (1953)
42) G.W.A.Fowles u.F.H.Pollard, J.Chem.Soc. 2588 (1953)
43) W.C.Schumb u.R.F.Sundström, J.Am.Chem.Soc. 55, 596 (1933)
44) G.W.A.Fowles u.F.H.Pollard, J.Chem.Soc. 4128 (1953)
45) E.W.Bowerman u.W.C.Fernelius, J.Am.Chem.Soc. 61, 121 (1939)
46) J.Meyer u.R.Backa, Z.anorg.allg.Chem. 135, 189 (1924)
47) G.W.A.Fowles u.D.Nickolls, J.Chem.Soc. 1687 (1958)
48) E.W.Mc.Chesney u.C.O.Miller, J.Am.Chem.Soc. 53, 3888 (1931)
49) G.W.A.Fowles u.F.H.Pollard, J.Chem.Soc. 4938 (1952)
50) H.Moureu u.C.H.Hamlet, J.Am.Chem.Soc. 59, 33 (1937)
" " , Compt.rend. 200, 2184 (1935)
51) P.Spacu, Z.anorg.allg.Chem. 232, 225 (1937)
52) O.T.Christensen, Z.anorg.allg.Chem. 4 229 (1893)
53) H.J.Krase u.K.G.Clark, Ind.Eng.Chem. 22, 289 (1930)
54) F.W.Bergstrom, J.Am.Chem.Soc. 47, 2317 (1925)
55) W.Biltz, Z.anorg.allg.Chem. 148, 192 (1925)
56) G.Heymer u.A.Schneider, Z.anorg.allg.Chem. 302, 306 (1959)
57) W.Biltz u.Mitarbb., Z.anorg.allg.Chem. 129, 175 (1923)
58) M.Linhard u.M.Stephan, Z.phys.Chem. 167, 87 (1933)
59) P.Spacu, Z.anorg.allg.Chem. 230, 181 (1936)
60) I.A.Menzies, D.L.Hill u.L.W.Owen, J.Less-Commen Met. 1 321 (1959)
61) H.S.Booth u.G.G.Torrey, J.phys.Chem. 35, 3111 (1931)
" " , J.Am.Chem.Soc. 52, 2581 (1930)
62) R.C.Young, J.Am.Chem.Soc. 57, 1195 (1935)
63) G.Heymer u.A.Schneider unpubl. (1960)
64) W.Biltz u.C.Messerknecht, Z.anorg.allg.Chem. 148, 157 (1925)
65) F.Fichter u.E.Brunner, Z.anorg.allg.Chem. 93, 94 (1915)

66) W. Klemm u. E. Tanke, Z. anorg. allg. Chem. 200, 343 (1931)
67) W. Biltz, K. A. Klatte u. E. Rahlfs, Z. anorg. allg. Chem. 166, 339 (1927)
68) A. D. McElroy, J. Kleinberg u. A. W. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5178 (1950)
69) A. W. Davidson, J. Kleinberg, W. E. Bennett u. A. D. McElroy
J. Am. Chem. Soc. 71, 377 (1949)
70) G. W. Watt u. J. H. Braun, J. Am. Chem. Soc. 78, 5495 (1956)
71) R. Taft u. H. Barham, J. phys. Chem. 34, 929 (1930)
72) L. F. Audrieth u. L. F. Yntema, J. phys. Chem. 34, 1903 (1930)
73) W. A. Plesskow u. Mitarbb. zit. v. H. Strehlow, Z. Elektrochem. 56, 827 (1952)

E. Lebenslauf.

Am 14.Sept.1930 wurde ich in Niederschelden-Sieg geboren.Ab 1.April 1937 besuchte ich die Grundschule in Niederschelden-Sieg,ab August 1942 die Westerwald-Oberschule zu Betzdorf bis zur kriegsbedingten Schließung im Sommer 1944.Nach Wiedereröffnung des Schulbetriebes im Frühjahr 1946 war ich bis zur Reifeprüfung am 10.März 1952 Schüler des Städtischen Gymnasiums in Siegen/Westf.Bis zur Aufnahme des Studiums der Chemie zum W.S.1952/53 an der Universität Göttingen habe ich als Praktikant in der metallographischen Versuchsanstalt und den analytischen Laboratorien der Hüttenwerke Siegerland gearbeitet.Am 27.Juli 1955 bestand ich das Diplomvorexamen mit dem Gesamturteil "sehr gut".Die Diplom-Arbeit,die ich unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.A.Schneider in der Zeit von Sept.1956 bis Dez.1957 durchführte,behandelte das Thema"Eine Untersuchung zur Direktkalorimetrie von III-V Verbindungen".Das Diplom-Examen bestand ich im Mai 1958 mit der Gesamtnote "sehr gut".
Seit 1.4.59 bin ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten im Anorganisch-Chemischen Institut beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren vor allem die Herren Professoren Correns,Brockmann,Glemser,Graeser,Harder,Haasen,Hilsch,Jost, Kopfermann,Pick,Schenck,Schneider,Vogel,Wicke und Zemann.

Bisherige Veröffentlichungen:

1) A.Schneider u.H.Klotz,"Die Bildungsenthalpie der III/V Verbb," Naturw.46,141 (1959)
2) A.Schneider (mit H.Klotz,J.Stendel u.G.Strauß) "Zur Thermochemie von Legierungen." Wattens/Tirol,Symposium Thermodynamik,Ref.2
3) H.Klotz, "Metallchemische Reaktionen in fl.Ammoniak",Vortrag vor der Göttinger Chemischen Gesellschaft,367.Sitzung am 21.7.1960.

Helmut K l o t z